ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN UPSALA, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

SIEBENTER BAND

MIT 47 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1891.

Inhalt des siebenten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. Januar 1891.

Heft 2.

Ausgegeben am 24. Februar 1891.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 20. März 1891.

Heft 4.

Ausgegeben am 21. April 1891.

Heft 5.

Ausgegeben am 8. Mai 1891.

Heft 6.

Ausgegeben am 5. Juni 1891.

Über die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.

Von

J. W. Brühl.

Obwohl eine beträchtliche Anzahl genauer Messungen der Brechungsverhältnisse von Gasen in den berühmten Arbeiten von Biot und Arago[1]) und von Dulong[2]) aus dem Anfang des Jahrhunderts vorliegt und seither auch manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanzen in Dampfform untersucht wurden, ist über etwaige Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen der Körper in diesem Aggregatzustande und ihrer chemischen Beschaffenheit bis jetzt kaum etwas bekannt. Man hat bei den einschlägigen Untersuchungen meist nur die physikalischen Verhältnisse berücksichtigt und die chemischen Probleme wenig oder gar nicht berührt. So auch bei den neueren Arbeiten von Mascart[3]), von Lorenz[4]), Prytz[5]) und anderen. Die Beobachtungen der beiden letztgenannten Forscher sind nichtsdestoweniger auch für die Chemie von unmittelbarem Erfolge gewesen. Denn es ging bekanntlich aus denselben hervor, dass die von L. Lorenz[6]) und von H. A. Lorentz[7]) auf verschiedenen Wegen theoretisch abgeleitete Refraktionskonstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ von der Temperatur und dem Aggregatzustand der Körper weniger abhängig ist als irgend ein anderer vorher benutzter Ausdruck des Brechungsvermögens, und dasselbe ist später von

[1]) Biot et Arago, Mémoires d. l'Instit. d. France 7, 301. 1806.

[2]) Dulong, Ann. chim. phys. (2) 31, 154. 1826.

[3]) Mascart, Compt. rend. 78, 616 und 679. 1874; 86, 321 und 1182. 1878; Ann. école normale (2) 6, 1. 1877.

[4]) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70. 1880; Abhandl. d. Akad. Kopenhagen 5, 205. 1869; 8, 485. 1875.

[5]) K. Prytz, Wied. Ann. 11, 104.

[6]) L. Lorenz, a. a. O.

[7]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9, 641. 1880.

L. Bleekrode[1]) für eine Anzahl leicht koërcibler Gase beobachtet worden[2]). Eine weitere Bedeutung gewann diese Konstante dann durch Franz Exners[3]) Nachweis, dass sie auch als Maass des wahren spezifischen Volumens der Körper zu betrachten sei. In einer vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung habe ich[4]) ferner nachgewiesen, dass dieser *theoretische* Ausdruck wie in physikalischer, so auch in chemischer Beziehung die besten Resultate liefert und das gegenwärtig geeignetste Hilfsmittel zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Körperbeschaffenheit und Lichtbrechungsvermögen, bezw. spezifischer Raumerfüllung darstellt[5]).

---

[1]) L. Bleekrode, Proceed. London Roy. Soc. **37**, 339. 1884; Journ. d. Physique (2) **4**, 109. 1885.

[2]) Für den flüssigen Aggregatzustand bleibt der Wert $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bei Änderung der Dichte durch Variation der Temperatur im allgemeinen in demselben, nicht in höherem Maasse konstant als der empirische Ausdruck $\frac{n-1}{d}$. Bei Änderungen der Dichte mittelst Kompression der Flüssigkeiten ergab sich dagegen, wie zuerst von Quincke (Wied. Ann. **19**, 401. 1883) für mehrere Substanzen nachgewiesen und neuerdings von Zehnder (Wied. Ann. **34**, 91. 1888) für Wasser bestätigt wurde, der empirische Ausdruck als der konstantere. Für den Schwefelkohlenstoff finden indessen Röntgen und Zehnder (26. Ber. d. Oberh. Gesell. für Natur- und Heilkunde, Giessen 1888) eine starke Abweichung von der Beziehung $\frac{n-1}{d}$ = konstant. Die durch Druck bei den Flüssigkeiten zu erreichenden Dichteänderungen sind nun freilich äusserst gering, während sie enorm sind beim Übergang der Körper aus dem tropfbar flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand, und gerade bei diesen enormen Dichteänderungen zeigt daher die theoretische Konstante ihre Überlegenheit.

[3]) Franz Exner, Monatshefte d. Chemie **6**, 249. 1885.

[4]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **235**, 1. 1886; Ber. d. deutsch. chem. Gesell. **19**, 2746. 1886.

[5]) Neuerdings hat man sonderbarer Weise diesem Ausdruck den Charakter eines theoretischen absprechen wollen und ihn geradezu als „empirischen" bezeichnet. Es dürfte dies doch wohl auf einem Missverständnis beruhen. Denn dass derselbe nicht durch die Erfahrung gefunden, sondern aus gewissen theoretischen Annahmen streng mathematisch abgeleitet wurde, ist Thatsache, und einen derartig ermittelten Formelausdruck war man bisher nicht gewohnt als einen „empirischen" zu bezeichnen. Es ist mir auch nicht bekannt, dass die theoretischen Entwicklungen der beiden ausgezeichneten Forscher, welche, der eine ausgehend von der gewöhnlichen, der andere von der elektromagnetischen Lichttheorie, zu dem gleichen Ausdruck für die Konstanz des Refraktionsvermögens gelangten, von irgend einer Seite als irrig dargelegt worden sein sollten. Herr Ketteler und einige seiner Schüler haben allerdings wiederholt darauf hingewiesen, dass die verlangte Konstanz dieses Refraktionsausdrucks keine vollkommene sei, allein dies war längst bekannt und gleich, sowohl von L. Lorenz als auch von H. A. Lorentz, gezeigt

Dieser Nachweis wurde von mir für organische flüssige Verbindungen erbracht. Um die Verhältnisse für den gasförmigen Aggregatzustand kennen zu lernen und festzustellen, ob auch hier und eventuell welche Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Refraktionsvermögen existieren, wenden wir uns zunächst zur Betrachtung der Beobachtungen von Lorenz und Prytz an Dämpfen und zur Erörterung der aus diesen Versuchen abzuleitenden Resultate.

Die entsprechenden Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, deren erste Hälfte die Lorenzschen, die zweite die Beobachtungen von Prytz enthält. Die Dämpfe wurden in allen Fällen bei einer Temperatur von ca. 100° untersucht, während die Messungen an den flüssigen Substanzen bei verschiedenen, in Kolumne III angegebenen Wärmegraden ausgeführt wurden. In Doppelspalte IV und VIII sind die für Lithium- und Natriumlicht erhaltenen Zahlenwerte der theoretischen Konstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ angeführt. Ich habe auch die von den Autoren nicht angegebenen Werte für den älteren, empirischen Ausdruck

---

worden. Der erstere that dies direkt durch Nebeneinanderstellung der Zahlenwerte, welche sich für die verschiedenen Temperaturen und Aggregatzustände ergaben, der andere in etwas anderer Weise, nämlich durch Vergleichung der mittelst des Ausdrucks $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}=$ konstant für verschiedene Temperaturen berechneten mit den beobachteten Brechungsquotienten. Herr Ketteler hat die Abweichungen dargestellt, indem er $\frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d}=$ konstant setzte und dann zeigte, dass x aus verschiedenen Temperaturen und Körpern berechnet einen von 2 mehr oder weniger stark verschiedenen Wert ergiebt. Dass die Abweichungen des Refraktionsausdrucks von der Konstanz durch diese letztere Form der Darstellung augenfälliger erscheinen müssen, bedarf keines Kommentars, etwas wesentlich Neues geht aber hieraus nicht hervor. — Der fragliche Refraktionsausdruck kann übrigens in der Praxis schon deshalb nur Näherungswerte ergeben, weil seine theoretische Ableitung strenge nur für einen Brechungsindex für unendlich grosse Wellenlänge gilt, während wir thatsächlich einen solchen des sichtbaren Spektrums, also verhältnismässig sehr kleiner Wellenlänge benutzen. — Der von Herrn Ketteler neuerdings, ebenfalls aus gewissen theoretischen Prämissen, entwickelte Refraktionsausdruck enthält im Gegensatz zu allen früheren, welche sich mit zwei Konstanten begnügen, drei solcher, und dass ein derartiger Ausdruck sich den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen besser anschliessen wird, ist nicht zu verwundern. Die theoretische Überlegenheit dieses letzteren Refraktionsmaasses gegenüber demjenigen von Lorenz und Lorentz scheint mir aber hierdurch noch keineswegs gewährleistet, und was seine praktische Brauchbarkeit für die Zwecke der Chemie anbelangt, so wissen wir darüber zur Zeit noch nichts, und es muss in dieser Hinsicht noch alles von der Zukunft erwartet werden.

L. Bleekrode[1]) für eine Anzahl leicht koërcibler Gase beobachtet worden[2]). Eine weitere Bedeutung gewann diese Konstante dann durch Franz Exners[3]) Nachweis, dass sie auch als Maass des wahren spezifischen Volumens der Körper zu betrachten sei. In einer vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung habe ich[4]) ferner nachgewiesen, dass dieser *theoretische* Ausdruck wie in physikalischer, so auch in chemischer Beziehung die besten Resultate liefert und das gegenwärtig geeignetste Hilfsmittel zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Körperbeschaffenheit und Lichtbrechungsvermögen, bezw. spezifischer Raumerfüllung darstellt[5]).

---

[1]) L. Bleekrode, Proceed. London Roy. Soc. **37**, 339. 1884; Journ. d. Physique (2) **4**, 109. 1885.

[2]) Für den flüssigen Aggregatzustand bleibt der Wert $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bei Änderung der Dichte durch Variation der Temperatur im allgemeinen in demselben, nicht in höherem Maasse konstant als der empirische Ausdruck $\frac{n-1}{d}$. Bei Änderungen der Dichte mittelst Kompression der Flüssigkeiten ergab sich dagegen, wie zuerst von Quincke (Wied. Ann. **19**, 401. 1883) für mehrere Substanzen nachgewiesen und neuerdings von Zehnder (Wied. Ann. **34**, 91. 1888) für Wasser bestätigt wurde, der empirische Ausdruck als der konstantere. Für den Schwefelkohlenstoff finden indessen Röntgen und Zehnder (26. Ber. d. Oberh. Gesell. für Natur- und Heilkunde, Giessen 1888) eine starke Abweichung von der Beziehung $\frac{n-1}{d}$ = konstant. Die durch Druck bei den Flüssigkeiten zu erreichenden Dichteänderungen sind nun freilich äusserst gering, während sie enorm sind beim Übergang der Körper aus dem tropfbar flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand, und gerade bei diesen enormen Dichteänderungen zeigt daher die theoretische Konstante ihre Überlegenheit.

[3]) Franz Exner, Monatshefte d. Chemie **6**, 249. 1885.

[4]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **235**, 1. 1886; Ber. d. deutsch. chem. Gesell. **19**, 2746. 1886.

[5]) Neuerdings hat man sonderbarer Weise diesem Ausdruck den Charakter eines theoretischen absprechen wollen und ihn geradezu als „empirischen" bezeichnet. Es dürfte dies doch wohl auf einem Missverständnis beruhen. Denn dass derselbe nicht durch die Erfahrung gefunden, sondern aus gewissen theoretischen Annahmen streng mathematisch abgeleitet wurde, ist Thatsache, und einen derartig ermittelten Formelausdruck war man bisher nicht gewohnt als einen „empirischen" zu bezeichnen. Es ist mir auch nicht bekannt, dass die theoretischen Entwicklungen der beiden ausgezeichneten Forscher, welche, der eine ausgehend von der gewöhnlichen, der andere von der elektromagnetischen Lichttheorie, zu dem gleichen Ausdruck für die Konstanz des Refraktionsvermögens gelangten, von irgend einer Seite als irrig dargelegt worden sein sollten. Herr Ketteler und einige seiner Schüler haben allerdings wiederholt darauf hingewiesen, dass die verlangte Konstanz dieses Refraktionsausdrucks keine vollkommene sei, allein dies war längst bekannt und gleich, sowohl von L. Lorenz als auch von H. A. Lorentz, gezeigt

Dieser Nachweis wurde von mir für organische flüssige Verbindungen erbracht. Um die Verhältnisse für den gasförmigen Aggregatzustand kennen zu lernen und festzustellen, ob auch hier und eventuell welche Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Refraktionsvermögen existieren, wenden wir uns zunächst zur Betrachtung der Beobachtungen von Lorenz und Prytz an Dämpfen und zur Erörterung der aus diesen Versuchen abzuleitenden Resultate.

Die entsprechenden Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, deren erste Hälfte die Lorenzschen, die zweite die Beobachtungen von Prytz enthält. Die Dämpfe wurden in allen Fällen bei einer Temperatur von ca. 100° untersucht, während die Messungen an den flüssigen Substanzen bei verschiedenen, in Kolumne III angegebenen Wärmegraden ausgeführt wurden. In Doppelspalte IV und VIII sind die für Lithium- und Natriumlicht erhaltenen Zahlenwerte der theoretischen Konstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ angeführt. Ich habe auch die von den Autoren nicht angegebenen Werte für den älteren, empirischen Ausdruck

---

worden. Der erstere that dies direkt durch Nebeneinanderstellung der Zahlenwerte, welche sich für die verschiedenen Temperaturen und Aggregatzustände ergaben, der andere in etwas anderer Weise, nämlich durch Vergleichung der mittelst des Ausdrucks $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ = konstant für verschiedene Temperaturen berechneten mit den beobachteten Brechungsquotienten. Herr Ketteler hat die Abweichungen dargestellt, indem er $\frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d}$ = konstant setzte und dann zeigte, dass x aus verschiedenen Temperaturen und Körpern berechnet einen von 2 mehr oder weniger stark verschiedenen Wert ergiebt. Dass die Abweichungen des Refraktionsausdrucks von der Konstanz durch diese letztere Form der Darstellung augenfälliger erscheinen müssen, bedarf keines Kommentars, etwas wesentlich Neues geht aber hieraus nicht hervor. — Der fragliche Refraktionsausdruck kann übrigens in der Praxis schon deshalb nur Näherungswerte ergeben, weil seine theoretische Ableitung strenge nur für einen Brechungsindex für unendlich grosse Wellenlänge gilt, während wir thatsächlich einen solchen des sichtbaren Spektrums, also verhältnismässig sehr kleiner Wellenlänge benutzen. — Der von Herrn Ketteler neuerdings, ebenfalls aus gewissen theoretischen Prämissen, entwickelte Refraktionsausdruck enthält im Gegensatz zu allen früheren, welche sich mit zwei Konstanten begnügen, drei solcher, und dass ein derartiger Ausdruck sich den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen besser anschliessen wird, ist nicht zu verwundern. Die theoretische Überlegenheit dieses letzteren Refraktionsmaasses gegenüber demjenigen von Lorenz und Lorentz scheint mir aber hierdurch noch keineswegs gewährleistet, und was seine praktische Brauchbarkeit für die Zwecke der Chemie anbelangt, so wissen wir darüber zur Zeit noch nichts, und es muss in dieser Hinsicht noch alles von der Zukunft erwartet werden.

Tabelle 1.

I	II	III	IV		V	VI		VII	VIII		IX	X		XI
		Temperatur der Flüssigkeit	$\frac{n_{Li}^2 - 1}{(n_{Li}^2 + 2)\,d}$		Differenz	$\frac{n_{Li} - 1}{d}$		Differenz	$\frac{n_{Na}^2 - 1}{(n_{Na}^2 + 2)\,d}$		Differenz	$\frac{n_{Na} - 1}{d}$		Differenz
			Dampf	Flüssigkeit		Dampf	Flüssigkeit		Dampf	Flüssigkeit		Dampf	Flüssigkeit	
Wasser	H_2O	10°	—	0·2049	—	—	0·3315	—	0·2068	0·2061	+0·0007	0·3101	0·3338	—0·0237
Schwefelkohlenstoff	CS_2	10	0·2858	0·2766	+0·0092	0·4287	0·4889	—0·0602	0·2898	0·2805	+0·0093	0·4347	0·4977	—0·0630
Chloroform	$CHCl_3$	10	0·1787	0·1780	+0·0007	0·2681	0·2979	—0·0298	0·1796	0·1790	+0·0006	0·2694	0·3000	—0·0306
Äthyljodid	C_2H_5J	10	0·1558	0·1543	+0·0015	0·2337	0·2634	—0·0297	0·1571	0·1557	+0·0014	0·2357	0·2663	—0·0306
Athylalkohol	C_2H_6O	10	0·2810	0·2789	+0·0021	0·4215	0·4555	—0·0340	0·2825	0·2804	+0·0021	0·4238	0·4583	—0·0345
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	10	0·3054	0·3010	+0·0044	0·4581	0·4906	—0·0325	0·3068	0·3026	+0·0042	0·4602	0·4935	—0·0333
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	10	0·2670	0·2533	+0·0137	0·4005	0·4149	—0·0144	0·2683	0·2547	+0·0136	0·4025	0·4173	—0·0148
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	9·7	0·2485	0·2498	—0·0013	0·3728	0·4099	—0·0371	0·2498	0·2512	—0·0014	0·3747	0·4124	—0·0377
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	14·8	0·2387	0·2362	+0·0025	0·3581	0·3854	—0·0273	0·2399	0·2375	+0·0024	0·3599	0·3876	—0·0277
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	9·1	0·2406	0·2426	—0·0020	0·3609	0·3968	—0·0359	0·2419	0·2437	—0·0018	0·3629	0·3989	—0·0360
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	12·5	0·2017	0·2117	—0·0100	0·3026	0·3538	—0·0512	0·2029	0·2129	—0·0100	0·3044	0·3561	—0·0517
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	8·8	0·2118	0·2124	—0·0006	0·3177	0·3528	—0·0351	0·2128	0·2139	—0·0011	0·3192	0·3551	—0·0359
Methyljodid	CH_3J	20	0·1319	0·1350	—0·0031	0·1979	0·2311	—0·0332	0·1331	0·1364	—0·0033	0·1997	0·2340	—0·0343
Methylalkohol	CH_4O	12·6	0·2549	0·2554	—0·0005	0·3824	0·4132	—0·0308	0·2559	0·2567	—0·0008	0·3839	0·4154	—0·0315
Propyljodid	C_3H_7J	23	0·1554	0·1692	—0·0138	0·2331	0·2870	—0·0539	0·1566	0·1706	—0·0140	0·2349	0·2898	—0·0549
Aceton	C_3H_6O	13·4	0·2762	0·2761	+0·0001	0·4143	0·4508	—0·0365	0·2777	0·2777	±0·0000	0·4166	0·4535	—0·0369
Benzol	C_6H_6	21·3	0·3227	0·3315	—0·0088	0·4841	0·5627	—0·0786	0·3253	0·3347	—0·0094	0·4880	0·5692	—0·0812

$\frac{n-1}{d}$ aus den Beobachtungen berechnet und in den Doppelkolumnen VI und X vereinigt. Für Gase und Dämpfe ergiebt sich derselbe unmittelbar aus der theoretischen Konstante durch Multiplikation mit $\frac{3}{2}$, indem die Brechungsindices für diesen Aggregatzustand sich so wenig von der Einheit unterscheiden, dass man mit mehr als genügender Genauigkeit $n-1=\frac{3}{2}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$ setzen darf.

Vergleicht man nun, zunächst für Lithiumlicht, die Zahlenwerte der theoretischen Konstante in beiden Aggregatzuständen, so ergeben sich in allen Fällen sehr viel geringere Differenzen (Kolumne V) als dies betreffs des alten empirischen Ausdrucks (Kolumne VII) der Fall ist. Ganz dasselbe zeigt sich in bezug auf Natriumlicht. Es ist dies ein im allgemeinen ja bereits bekanntes, aus vorstehender Tabelle aber erst in vollständiger Weise ersichtliches Resultat.

Von verschiedenen Seiten ist nämlich geäussert worden, dass die neue Refraktionskonstante mit wachsender Temperatur stets zunehmende, der ältere Ausdruck dagegen abnehmende Werte ergebe. Aus unserer Tabelle ersieht man, dass diese Ansicht in bezug auf die erstere Konstante keineswegs gerechtfertigt ist. Die Beobachtungen von Lorenz führen allerdings zu einem solchen Resultat, diejenigen von Prytz aber zeigen in den meisten Fällen das Gegenteil. — Es ist dies ein Umstand von grundsätzlicher Bedeutung. Denn es wird hierdurch wahrscheinlich, dass die in bezug auf den theoretischen Refraktionsausdruck vorkommenden Differenzen, da sie in keinem bestimmten Sinne gerichtet und in der Regel auch ziemlich gering sind, nicht so sehr von der unvollkommenen Konstanz dieses Ausdrucks, als vielmehr wohl in der Hauptsache von Versuchsfehlern herrühren. Ganz anders liegen die Verhältnisse hinsichtlich des alten empirischen Refraktionsausdruckes. Derselbe ergiebt nicht nur stets enorme Differenzen der Werte für die beiden Aggregatformen, welche die zweite Dezimale in allen Fällen treffen und sogar bis zu acht Einheiten dieser reichen, sondern es zeigt sich hier auch allemal dieselbe Tendenz in der Abweichung: mit wachsender Temperatur nimmt dieser Ausdruck ausnahmslos ab. Dieser physikalische Mangel macht ihn schon ungeeignet als Maass bei der Vergleichung des Brechungsvermögens gasförmiger und flüssiger Körper zu dienen. Wir werden sehen, dass sich in chemischer Beziehung dasselbe noch evidenter ergiebt.

Prüft man die bezüglich der theoretischen Konstante vorkommenden Abweichungen (Kolumne V) genauer, so findet man, dass sich die-

selben in mehreren Fällen auf die vierte Dezimale beschränken, in den meisten erreichen sie jedoch einige Einheiten der dritten und nur bei drei Körpern erstrecken sie sich bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale. Dass in der That die beträchtlicheren Differenzen zum wesentlichsten Teil von Versuchsfehlern und zwar bei Beobachtungen an den Dämpfen herrühren, lässt sich unmittelbar nachweisen, Bei Flüssigkeiten erreichen die Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Refraktionsvermögens in der Regel den Betrag bis etwa 0·0027 [1]), viel grösser sind sie aber bei Gasen und namentlich bei den leicht koërciblen Dämpfen, wie folgende Beispiele zeigen:

		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	Differenz
Schwefelkohlenstoff	Lorenz	0·2898	0·0044
	Dulong	0·2942	0·0030
	Mascart	0·2912	
Äthyläther . . .	Dulong	0·3086	0·0027
	Mascart	0·3113	0·0045
	Lorenz	0·3068	
Äthylacetat . . .	Mascart	0·2389	0·0294
	Lorenz	0·2683	
Äthylenchlorid . .	Mascart	0·2139	0·0110
	Prytz	0·2029	
Benzol	Mascart	0·3489	0·0236
	Prytz	0·3253	

Die vorstehenden Zahlenwerte des Brechungsvermögens von Dämpfen beziehen sich, mit Ausnahme derjenigen Dulongs, welche für weisses Licht gelten, auf die Linie *D* (Natriumflamme). Da die Indices für beide Lichtarten nur sehr wenig verschieden sind, so können Dulongs Messungen mit den übrigen ohne erheblichen Fehler verglichen werden. Es sind für die obige Zusammenstellung grade diejenigen Körper ausgewählt worden, bei welchen sich in Tabelle 1 die grössten Abweichungen des Refraktionsausdruckes von der Konstanz ergaben. Es fehlt nur Propyljodid, für welches mehrere Beobachtungen zum Vergleich nicht vorliegen.

Die Differenzen überschreiten, wie man sieht, stellenweise den zehnfachen Betrag derjenigen, welche für den flüssigen Aggregatzustand in der Regel vorkommen.

Für Methylalkohol und Methylacetat, für welche nach den vorstehenden Versuchen von Prytz der neuere Refraktionsausdruck recht angenähert konstante Werte liefert, würden sich nach Messungen von

[1]) Vgl. J. W. Brühl, Lieb. Ann. **235**, 37.

Mascart starke Differenzen ergeben. Die Abweichungen, welche die experimentellen Daten der beiden Beobachter erreichen, nämlich:

		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	Differenz
Methylalkohol	Mascart	0·2907	0·0348
	Prytz	0·2559	
Methylacetat	Mascart	0·2295	0·0104
	Prytz	0·2399	

sind auch hier wieder ganz ausserordentlich viel höher als die bei flüssigem Aggregatzustande auftretenden Versuchsfehler.

Die Ursachen hiervon im einzelnen darzulegen liegt nicht im Zwecke dieser Abhandlung. Es sei nur bemerkt, dass die Abweichungen sowohl von der ungleichmässigen Reinheit des Untersuchungsmaterials, als auch von der Unvollkommenheit der Messungsmethoden, namentlich in bezug auf leicht kondensierbare Gase und Dämpfe, herzurühren scheinen. Die Beschaffenheit der Präparate dürfte besonders einflussreich bei den organischen Verbindungen sein. In der That wird es häufig schwieriger sein einen Körper in Dampfform rein zu erhalten als in flüssigem Zustande, und zwar sowohl wegen der unter Umständen stattfindenden Zersetzung während der Verflüchtigung, als auch wegen der hierbei erfolgenden Fraktionierung der Bestandteile, insofern das Präparat nicht ganz homogen ist.

Dass indessen auch bedeutende Abweichungen bei sehr rein und homogen zu erhaltenden Dämpfen und leicht koërciblen Gasen vorkommen, ergeben folgende Zahlen:

		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	Differenz
Wasser	Jamin	0·2164	0·0096
	Mascart	0·2145	
	Lorenz	0·2068	
Ammoniak . . .	Dulong	0·3371	0·0105
	Lorenz	0·3266	
Schweflige Säure	Dulong	0·1549	0·0092
	Mascart	0·1641	

Man ersieht hieraus, dass in der That auch die Beobachtungsmethoden nicht fehlerfrei sind und erhebliche Unterschiede bewirken können. Namentlich scheint diese Unvollkommenheit von merklichem Einfluss zu sein, falls die Messungen bei Druck- und Temperaturverhältnissen, welche den Kondensationspunkten der Dämpfe nahe liegen, ausgeführt werden, wie dies auch von Mascart unmittelbar nachzuweisen versucht wurde.

Die ältesten Messungen der Brechungsindices von Biot und Arago (von 1806), welche sich ausser auf Luft auf fünf Gasarten beziehen, sind bekanntlich nach der gewöhnlichen prismatischen Methode, welche auch für flüssige und feste Körper meist benutzt wird, ausgeführt worden, und sie scheinen nicht weniger genau zu sein als die späteren, unter sich auch nicht unbeträchtlich abweichenden Beobachtungen. Nach einem andern Prinzip sind die bekannten zahlreichen Messungen Dulongs aus dem Jahre 1826 angestellt und sie erfreuen sich bis heute allgemeinen und wohlverdienten Zutrauens. Die Methode ist in jedem Lehrbuch der Physik beschrieben und sie scheint betreffs der Sicherheit der Resultate nur von wenigen später angewandten erreicht, von keiner übertroffen worden zu sein. Alle diese neueren Verfahren basieren auf der Anwendung der zu diesem Zwecke zuerst von Arago empfohlenen und von Jamin[1]) praktisch verwerteten Interferenzerscheinungen. Der letztgenannte Forscher erwähnt ausdrücklich, dass der Interferentialrefraktor bezüglich der Schärfe der Messungen dem von Dulong angewandten Apparate keineswegs überlegen sei und, obwohl Mascart dies betreffs des von ihm etwas modifizierten Verfahrens in Abrede stellt, so scheinen doch grade seine Messungen, wenigstens insofern sie sich auf leicht koërcible Gase und Dämpfe beziehen, durchaus nicht von grosser Genauigkeit oder gar Dulongs Beobachtungen überlegen zu sein. Dies gilt insbesondere für die Angaben aus dem Jahre 1878, welche die Mehrzahl der Bestimmungen für die organischen Körper enthalten und bei denen weder über das Verfahren der Messungen, noch auch über die Darstellung der Präparate irgend etwas mitgeteilt ist.

Ausser den bereits erwähnten Beobachtungen liegen noch etliche von Ketteler[2]) vor, welche nach Jamins Methode ausgeführt wurden, ferner einige von Chappuis und Rivière[3]) und endlich eine ziemlich zahlreiche Reihe von Bestimmungen Croullebois[4]), die ich indessen, da sie mit Recht als sehr wenig zuverlässig gelten, hier gar nicht anführe. Sie beziehen sich übrigens auch alle auf Körper, die schon von anderen, meist von Dulong, untersucht wurden.

Das physikalische Resultat der vorhin erwähnten Versuche von Lorenz und Prytz, nach welchem die theoretische Refraktionskonstante von Änderungen der Temperatur und des Aggregatzustandes viel weni-

[1]) Jamin, Ann. chim. phys. (3) **49**, 282. 1857; **52**, 171. 1858.

[2]) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. [3]) Chappuis und Rivière, Compt. rend. **103**, 37. 1886. [4]) Croullebois, Ann. chim. phys. (4) **20**, 136. 1870.

ger abhängig ist als der alte empirische Ausdruck, führt zu dem für die Chemie bedeutungsvollen Schluss, dass die Beziehungen zwischen Molekularrefraktion und Zusammensetzung, welche für die flüssigen Körper ermittelt worden sind, mit grösserer Annäherung auf den Gaszustand übertragbar sein müssen, wenn das theoretische, als wenn das empirische Refraktionsmaass zu Grunde gelegt wird. Um festzustellen, bis zu welchem Grade dies der Fall ist und welche Abweichungen sich ergeben, wenn die eine oder die andere Refraktionskonstante angewandt wird, bieten wieder diese selben Messungen das geeignetste Material.

Die Prüfung kann am einfachsten in der Weise geschehen, dass die experimentell gefundene Molekularrefraktion verglichen wird mit derjenigen, welche sich aus der Summe der Atomrefraktionen, die aus flüssigen Verbindungen abgeleitet wurden, ergeben. Die von Lorenz und Prytz benutzten Körper sind in flüssigem Zustande schon früher von Landolt, mir u. a. untersucht und von den verschiedenen Forschern nahezu identische Zahlen erhalten worden. Es hat sich ferner gezeigt, dass bei diesen Substanzen, wenn flüssig, die Übereinstimmung der experimentellen Molekularrefraktionen mit den aus der Summe der Atomrefraktionen abgeleiteten, für beide Refraktionsausdrücke eine sehr befriedigende ist. Demnach genügt es, wenn wir uns hier darauf beschränken die Verhältnisse für den gasförmigen Aggregatzustand ins Auge zu fassen.

Die Brechungsindices sind von Lorenz und Prytz für Natrium- und Lithiumlicht bestimmt worden. Für das erstere sind die Atomrefraktionen in bezug auf den Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ von Conrady aus Landolts und meinen Beobachtungen an flüssigen Substanzen berechnet worden, dagegen fehlen die entsprechenden Werte in bezug auf den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$. Eine Vergleichung der experimentellen Molekularrefraktion im Gaszustande mit den theoretischen Werten ist daher in bezug auf Natriumlicht nicht streng durchführbar. Ebensowenig ist dies für Lithiumlicht möglich, da für dasselbe die Atomrefraktionen in bezug auf keine der beiden Refraktionskonstanten bestimmt worden sind. Die von Landolt und mir abgeleiteten Werte der Atomrefraktionen der Elemente gelten bekanntlich für die rote Wasserstofflinie, H_α, mit Fraunhofers C identisch. Da nun die Wellenlänge dieses Lichtes, $\lambda = 6{\cdot}567$, und dasjenige der Lithiumflamme, $\lambda = 6{\cdot}706$, sehr wenig verschieden sind, so könnten freilich die für Lithiumlicht beobachteten Molekularrefraktionen mit den theoretischen, auf die Linie C bezogenen, ohne beträchtlichen Fehler verglichen werden. Um

jedoch die Resultate völlig einwandfrei zu machen, habe ich die Brechungsindices für die Linie C aus den Beobachtungen von Lorenz und Prytz für Lithium- und Natriumlicht abgeleitet und zwar mittelst der zweigliedrigen Cauchyschen Interpolationsformel. Bei dem in Frage kommenden geringen Intervall und der verhältnismässig schwachen Dispersion der hier in Betracht kommenden Gase und Dämpfe ist die auf solche Weise zu erzielende Genauigkeit eine mehr als hinreichende.

In der folgenden Tabelle 2 enthält die Kolumne IV die von mir berechneten Brechungsindices für die Linie C bei 0° und 760 mm Druck. Die zur Ermittlung dieser Werte benutzten Brechungsindices der Dämpfe für Natrium- und Lithiumlicht sind nicht die von Lorenz und Prytz angegebenen, da diese Zahlen nicht so vollkommen genau sind, als sie aus den Versuchen abgeleitet werden können. Es wurden nämlich diese Brechungsindices bei den Dämpfen nicht unmittelbar beobachtet, sondern durch die Anordnung der Experimente die Werte $\frac{n-1}{d} = \frac{2}{3} \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ direkt erhalten, aus welchen dann mittelst der theoretischen Dichte d die Indices n bei 0° und 760 mm Druck für die betreffenden Dämpfe berechnet wurden. Hierbei ist nun als Normaldichte des Wasserstoffs die Zahl 0·00008957 zu Grunde gelegt[1]), während nach den besten Bestimmungen der betreffende Wert 0·000089523 ist[2]), und es wurden ferner zur Berechnung der theoretischen Dichte

Tabelle 2.

I Nr.	II	III Beobachter	IV n_C	V $(n-1)\frac{P}{d}$	VI M	VII Differ.	VIII $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	IX $\mathfrak{M}$	X Differ.
1	Äthyläther	Lorenz	1·001515	33·92	35·80	—1·88	22·61	21·90	+0·71
2	Äthylalkohol	„	1·000867	19·41	20·60	—1·19	12·94	12·78	+0·16
3	Chloroform	„	1·001430	32·06	35·91	—3·85	21·37	21·58	—0·21
4	Äthyljodid	„	1·001628	36·49	41·19	—4·70	24·33	24·15	+0·18
5	Äthylacetat	„	1·001575	35·27	36·60	—1·33	23·51	22·16	+1·35
6	Methylalkohol	Prytz	1·000547	12·25	13·00	—0·75	8·17	8·22	—0·05
7	Methylacetat	„	1·001184	26·51	29·00	—2·49	17·68	17·60	+0·08
8	Äthylformiat	„	1·001194	26·74	29·00	—2·26	17·83	17·60	+0·23
9	Methylpropionat	„	1·001466	32·83	36·60	—3·77	21·89	22·16	—0·27
10	Aceton	„	1·001074	24·04	26·20	—2·16	16·03	16·02	+0·01
11	Äthylenchlorid	„	1·001337	29·97	34·94	—4·97	19·98	21·16	—1·18
12	Äthylidenchlorid	„	1·001404	31·47	34·94	—3·47	20·98	21·16	—0·18
13	Propyljodid	„	1·001770	39·67	48·79	—9·12	26·45	28·71	—2·26
14	Methyljodid	„	1·001254	28·11	33·59	—5·48	18·74	19·59	—0·85
15	Benzol	„	1·001688	37·80	44·70	—6;90	25·20	26·46	—1·26

[1]) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 94. 1880.
[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 76.

oder halben Molekulargewichte der betreffenden Dämpfe nicht die genauen, sondern die abgerundeten Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$ etc.) benutzt. Der durch diese Umstände begangene Fehler wird bei den komplexer zusammengesetzten organischen Verbindungen schon recht merklich, und ich habe es daher vorgezogen sämtliche Brechungsindices n_{Na} und n_{Li} aus den von Lorenz und Prytz angegebenen Werten $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ für die Dämpfe aufs neue und mit Zugrundelegung der richtigeren Normaldichte des Wasserstoffs und der genauen Atomgewichte[1]) zu berechnen. Die so ermittelten Brechungsindices n_{Na} und n_{Li}, welche in der Schlusstabelle dieser Abhandlung angeführt sind, haben mir zur Berechnung des Index für die Linie C gedient.

In Kolumne V und VIII der Tabelle 2 sind die mittelst dieser Indices n_C, der theoretischen Normaldichte d und der Molekulargewichte P der betreffenden Dämpfe abgeleiteten Werte der Molekularrefraktion $(n-1)\frac{P}{d}$ bezw. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ zusammengestellt. Während zur Berechnung dieser Normaldichten d in der oben erwähnten Weise verfahren wurde, sind für die Molekulargewichte P mit Absicht die abgerundeten Atomgewichte benutzt worden, indem diese auch zur Ableitung der Atomrefraktionen bei den Untersuchungen von Landolt und von mir gedient haben. Mittelst dieser Atomrefraktionen sind die theoretischen Werthe M und $\mathfrak{M}$ in Kolumne VI und IX der Tabelle in Bezug auf die beiden Refraktionskonstanten berechnet.

Vergleichen wir nun zunächst die in Kolumne V enthaltenen experimentellen Data der Molekularrefraktion $(n-1)\frac{P}{d}$ der angeführten Dämpfe mit den Werten M in Kolumne VI, welche, wie gesagt, aus den Atomrefraktionen für den flüssigen Aggregatzustand abgeleitet wurden, so ergiebt sich auch nicht in einem einzigen Falle eine genügende Übereinstimmung. Wie aus der Differenzkolumne VII ersichtlich, sind die Abweichungen in fast allen Fällen von einer enormen Höhe, beim Propyljodid wird sogar die Zahl 9·1 erreicht, das Refraktionsäquivalent von 7 Wasserstoffatomen. Selbst beim Methylalkohol, welcher die geringste Differenz (0·75) aufweist, ist diese Abweichung relativ sehr gross. Denn bei dem geringen Molekulargewicht dieses Körpers (32) würde, wenn flüssig, der Versuchsfehler kaum 0·1 betragen dürfen, so dass die thatsächliche Abweichung etwa das 8fache erreicht. Von grundsätzlicher Bedeutung ist ferner, dass sämtliche Differenzen in gleichem Sinne gerichtet sind, nämlich negativ verlaufen.

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, a. a. O.

Es zeigt sich sonach, dass die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molekularrefraktion, gemessen durch den Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$, für den flüssigen Zustand sich ergaben, für den dampfförmigen bei keinem hier genannten Körper gelten. Während dort ein einfacher Konnex zwichen chemischer Beschaffenheit und physikalischem Verhalten nachgewiesen werden konnte, scheint hier der Zusammenhang verschwunden und die Regellosigkeit an seine Stelle getreten zu sein. Sollte es nun wohl wahrscheinlich sein, dass, wenn überhaupt eine gesetzmässige Korrelation zwischen molekularem Brechungsvermögen und chemischer Beschaffenheit besteht, diese sich auf flüssige Körper beschränkt und beim Wechsel des Aggregatzustandes aufhört? Nichts berechtigt zu einer solchen Annahme, und es ist klar, dass wenn eine andere Refraktionskonstante sich darbietet, welche von dem Aggregatzustande weniger abhängig ist, dieser unbedingt der Vorzug als Maass des Brechungsvermögens gebührt. Eine solche Konstante ist aber unzweifelhaft die theoretisch entwickelte Grösse $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$, und aus den Kolumnen VIII bis X unserer Tabelle ist ersichtlich, bis zu welchem Grade die mit Zugrundelegung dieses Ausdrucks für die flüssigen Körper ermittelten chemisch physikalischen Beziehungen auch bei dem Übergang in Gasform zutreffen.

Die Übereinstimmung zwischen den in Kolumne VIII zusammengestellten experimentellen Werten $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ der angeführten Dämpfe und denjenigen, welche sich aus den Atomrefraktionen für den flüssigen Zustand ergeben, $\mathfrak{M}$, die in Kolumne IX verzeichnet sind, ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle vorzüglich, bei zwei Körpern, Äthyläther und Methyljodid (Nr. 1 und 14), noch leidlich, und nur bei vieren, Äthylacetat, Äthylenchlorid, Propyljodid und Benzol (Nr. 5, 11, 13 und 15), entschieden ungenügend. Aber selbst bei diesen Substanzen ist, wie ein Vergleich der Differenzkolumnen X und VII ergiebt, die Abweichung ausserordentlich viel geringer, als dies in bezug auf die andere, empirische Refraktionskonstante der Fall ist. Nur bei Äthylacetat sind die Differenzen ungefähr gleich gross. Es ist ferner bemerkenswert, dass die Differenzen hier nicht in bestimmter Richtung liegen, sondern bald positiv, bald negativ sind.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass die Ursache der auch hier noch vorkommenden beträchtlicheren Abweichungen keineswegs in den auch diesem neueren, theoretischen Refraktionsmaass etwa noch anhaftenden gröberen Mängeln zu suchen ist, sondern einfach in gröberen

Versuchsfehlern, die eben bei Dämpfen leicht vorkommen können. Denn für einige dieser Verbindungen, welche die grössten Differenzen zeigen, liegen, wie wir schon sahen, zufälligerweise auch anderweitige Beobachtungen vor, zwischen denen und den oben angeführten eben solche Abweichungen vorkommen. Für Natriumlicht ergeben sich nämlich aus den Beobachtungen von Mascart einerseits, aus denen von Lorenz und Prytz anderseits folgende auf Molekulargewichte bezogene Werte für die neuere Refraktionskonstante:

Äthylacetat	21·03	Mascart	23·61	Lorenz
Äthylenchlorid	21·17	„	20·09	Prytz
Benzol	27·21	„	25·37	„

Bei Äthylacetat und Benzol stimmt das Mittel aus den beiderseitigen Beobachtungen mit dem für den flüssigen Aggregatzustand berechneten Wert 𝔐 sehr gut überein, während bei Äthylenchlorid die Mascartsche Zahl mit derjenigen für 𝔐 fast absolut zusammenfällt.

Obwohl die experimentellen Data für Natriumlicht mit den berechneten, welche sich auf die rote Wasserstofflinie beziehen, nicht strenge vergleichbar sind, so fällt doch diese Ungenauigkeit hier kaum ins Gewicht und die obige Annahme wird somit fast zur Gewissheit, dass die beträchtlicheren Abweichungen, welche sich in einigen Fällen zwischen der beobachteten Molekularrefraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ der Dämpfe und der berechneten 𝔐 der Flüssigkeiten ergeben, nicht auf Mängel dieses Refraktionsmaasses, sondern auf Versuchsfehler zurückzuführen sind.

Als Resultat obiger Vergleichungen dürfen wir daher den Satz hinstellen, dass die theoretisch abgeleitete Refraktionskonstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ der alten empirischen $\frac{n-1}{d}$ nicht nur aus physikalischen Gründen überlegen, sondern namentlich auch in viel höherem Grade geeignet ist, dem für chemische Zwecke vorzugsweise angewandten Ausdruck der Molekularrefraktion zu Grunde gelegt zu werden. Denn mit Hilfe jener Konstanten wird eine Kontinuität der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und optischem Verhalten der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen sichtbar, welche bei Anwendung des alten Refraktionsmaasses nirgends erkennbar ist.

Ein besonderes Interesse bietet die Untersuchung des Brechungsvermögens der gasförmigen Elemente und derjenigen Verbindungen,

welche unter gewöhnlichen Umständen ebenfalls Gase sind. Denn die Bestimmung ihrer Refraktionsindices und specifischen Gewichte im verflüssigten Zustande ist, wie schon von Bleekrode[1]), welcher namentlich derartige Messungen ausführte, hervorgehoben wird, mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, so dass solche Bestimmungen, so weit sie bisher überhaupt ausgeführt werden konnten, bei weitem nicht denjenigen Grad von Genauigkeit besitzen, der für den Gaszustand erreichbar ist.

Die ältesten Arbeiten auf diesem Gebiete, diejenigen von Biot und Arago und von Dulong, beschäftigen sich nun vorzugsweise mit gasförmigen Körpern, und wir wollen nun untersuchen, ob und inwiefern die aus jenen Messungen abzuleitenden Molekularrefraktionen in Übereinstimmung stehen mit den Resultaten, welche sich aus den Versuchen von Lorenz und Prytz ergaben. Wir beschränken uns hier zunächst auf die Diskussion derjenigen Substanzen, für welche die Molekularrefraktion aus den bekannten Atomrefraktionen flüssiger Verbindungen mit hinreichender Sicherheit berechnet werden kann, übergehen also die Körper, welche Stickstoff, Schwefel, Phosphor etc. enthalten. Die Refraktionsverhältnisse der übrigen, aus Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor zusammengesetzten Substanzen sind vielfach auch von anderen Forschern untersucht worden, und wir werden durch Vereinigung aller dieser Beobachtungen ein Urteil über die Zuverlässigkeit der Resultate gewinnen.

Während nun aber aus den Versuchen von Lorenz und Prytz die Molekularrefraktion in Bezug auf die Linie C (rotes Wasserstofflicht, H_α) ermittelt und mit den für die gleiche Lichtart und den flüssigen Aggregatzustand berechneten Werten verglichen werden konnte, ist bei den folgenden Beobachtungen eine so strenge Vergleichbarkeit nicht zu erreichen. Denn die meisten dieser Messungen beziehen sich nur auf weisses Licht, oder auf die D Linie (Natriumflamme), für welche Lichtarten die Atomrefraktionen nicht, oder nur in bezug auf den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ vorliegen. Wir werden uns indessen mit einer näherungsweisen Vergleichung der für die Sonnenlinie C berechneten Werte mit den für weisses oder Natriumlicht geltenden Versuchsergebnissen um so mehr begnügen können, als die Abhängigkeit der Brechungsverhältnisse von der Lichtart, die Dispersion also, bei den hier in Betracht kommenden Gasen eine besonders geringe ist. In der That wird

---

[1]) L. Bleekrode, Proc. Lond. Roy. Soc. **37**, 339. 1884; Journ. d. Phys. (2) **4**, 109. 1885.

aus der folgenden Zusammenstellung hervorgehen, dass die bei den verschiedenen Beobachtern aus Versuchsfehlern resultierenden Abweichungen in den meisten Fällen die Änderungen der Molekularrefraktion mit der Lichtart bei weitem überschreiten.

Die der vorhergehenden Tabelle 2 entsprechende Einrichtung der nachstehenden Tabelle 3 ist wohl ohne weiteres verständlich. Hier sind indessen, in Kolumne XI, auch noch die mittelst Conradys Atomrefraktionen für die Linie D und die theoretische Refraktionskonstante abgeleiteten Werte $\mathfrak{M}_D$ hinzugefügt. Dieselben sind also mit den Beobachtungsergebnissen für $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$, soweit sich diese auf Natriumlicht beziehen, streng vergleichbar und annähernd auch mit denjenigen für weisses Licht, insofern die Brechungsindices der Gase für beide Lichtarten kaum merklich differieren.

Wenden wir uns jetzt zu der Diskussion der in der Tabelle zusammengestellten Zahlen, so genügt zunächst schon ein allgemeiner Überblick zur Konstatierung der Thatsache, dass die in bezug auf den älteren Refraktionsausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ sich ergebenden Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten (Kolumne VII) in allen Fällen ausserordentlich viel grösser sind als die Differenzen in Kolumne X, welche den entsprechenden Unterschied in bezug auf die neue Refraktionskonstante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ darstellen. Nur bei dem Chloräthyl widerspricht eine der beiden Beobachtungen, diejenige Mascarts, diesem allgemeinen Ergebnis, während dasselbe durch die Messung Dulongs auch hier bestätigt wird. Diesen Fall werden wir weiter unten näher erörtern. Sehen wir vorderhand von dieser Beobachtung Mascarts ab, so zeigt sich ferner, dass hinsichtlich der alten Refraktionskonstante die Differenz nur beim Wasserstoff positiv, sonst überall negativ ist, während das Vorzeichen der Differenzen wechselt, wenn wir die neue Refraktionskonstante zu Grunde legen. Diese Resultate stehen also in Übereinstimmung mit dem, was aus den Versuchen von Lorenz und Prytz an organischen Dämpfen ermittelt worden war.

Betrachten wir jetzt die Ergebnisse bei den einzelnen Körpern näher, so finden wir, dass die für den Wasserstoff vorliegenden, auf verschiedene Lichtarten sich beziehenden 8 Beobachtungen unter einander Abweichungen bis zu etwa 4 Prozent aufweisen. Ebenso gross sind ungefähr auch die Unterschiede für ein und dieselbe Lichtart, für weisses Licht oder für die D-Linie. Die verschiedene Wellenlänge des Lichtes übt also auf die aus den einzelnen Beobachtungen abgeleitete Molekular-

Tabelle 3.

I	II Formel	III Beobachter	IV Lichtart	V $(n-1)\frac{P}{d}$	VI M_C	VII Differenz	VIII $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	IX $\mathfrak{M}_C$	X Differenz	XI $\mathfrak{M}_D$	XII Differenz VIII—XI
Wasserstoff	H	Biot & Arago	weiss	1·60			1·07				
"	"	Dulong	"	1·54			1·03				
"	"	Jamin	"	1·60			1·07				
"	"	Ketteler	C	1·59			1·06				
"	"	"	D	1·60			1·07				
"	"	Mascart	D	1·56			1·04				
"	"	Lorenz	Li	1·54			1·03				
"	"	"	D	1·55			1·04				
Wasserstoff	H	Mittel		1·57	1·3	+ 0·27	1·05	1·04	+ 0·01	1·05	± 0·00
Chlor	Cl	Dulong	weiss	8·66			5·77				
"	"	Mascart	D	8·67			5·78				
Chlor	Cl	Mittel		8·67	9·87	— 1·20	5·78	6·02	— 0·24	6·00	— 0·22
Chlorwasserstoff	HCl	Dulong	weiss	10·07			6·71				
"	"	Mascart	D	10·02			6·68				
Chlorwasserstoff	HCl	Mittel		10·05	11·17	— 1·12	6·70	7·06	— 0·36	7·05	— 0·35
Kohlensäure	CO_2	Biot & Arago	weiss	10·08			6·72				
"	"	Dulong	"	10·05			6·70				
"	"	Jamin	"	10·08			6·72				
"	"	Ketteler	D	10·05			6·70				
"	"	Mascart	D	10·17			6·78				
"	"	Chappuis & Rivière	D	10·03			6·69				
"	"	Ketteler	C	10·03			6·69				
Kohlensäure	CO_2	Mittel		10·07	11·8	— 1·73	6·71	7·16	— 0·45	7·08	— 0·37
Kohlenoxyd	CO	Dulong	weiss	7·61			5·07				
"	"	Mascart	D	7·50			5·00				

Kohlenoxyd	CO	Mittel		7·56	8·4	— 0·84	5·04	4·82	+ 0·22	4·79	+ 0·25
Äthylen	C_2H_4 |=	Dulong	weiss	15·18	17·5	— 2·32	10·12	10·90	— 0·78	10·91	— 0·79
"	"	Mascart	D	16·19	17·5	— 1·31	10·79	10·90	— 0·11	10·91	— 0·12
Äthylen	C_2H_4 |=	Mittel		15·69	17·5	— 1·82	10·46	10·90	— 0·44	10·91	— 0·45
Methan	CH_4	Dulong	weiss	9.91			6·61				
"	"	Mascart	D	9·93			6·62				
Methan	CH_4	Mittel		9·92	10·2	— 0·28	6·62	6·64	— 0·02	6·71	— 0·09
Chloräthyl	C_2H_5Cl	Dulong	weiss	24·53	26·37	— 1·84	16·35	16·18	+ 0·17	16·26	+ 0·09
"	"	Mascart	D	26·41	26·37	+ 0·04	17·61	16·18	+ 1·43	16·26	+ 1·35
Chlorkohlenoxyd	$COCl_2$	Dulong	weiss	25·98	28·14	— 2·16	17·32	16·86	+ 0·46	16·78	+ 0·54

brechung einen kaum merklichen Einfluss aus, dagegen wird man mit der Annahme nicht fehl gehen, dass die bis zu 4 Proz. reichenden Abweichungen unter den Resultaten der verschiedenen Forscher hauptsächlich durch die mehr oder minder starke Verunreinigung des benutzten Wasserstoffgases, welches bekanntlich vermöge seiner ausserordentlichen Diffusionsfähigkeit sehr schwer rein darzustellen und aufzubewahren ist, verursacht werden.

Die Differenz zwischen dem Mittel aus allen Beobachtungen, 1·57 für den Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$, und dem für den flüssigen Aggregatzustand berechneten Werte $M_C = 1·3$ beträgt 0·27. Diese scheinbar nicht grosse Differenz überschreitet aber thatsächlich den Betrag von 17 Prozent des Mittelwertes aus den Beobachtungen. Die Übereinstimmung zwischen der Atomrefraktion des gasförmigen Wasserstoffs und derjenigen, welche sich für dieses Element aus seinen flüssigen Verbindungen ergab, ist also, wenn als Refraktionsmaass der Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ benutzt wird, nichts weniger als befriedigend.

Ganz anders stellt sich die Sachlage dar, wenn das Refraktionsmaass $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ zu Grunde gelegt wird. Zwischen dem Mittel aus allen Beobachtungen, 1·05, und der aus flüssigen Verbindungen abgeleiteten Atomrefraktion 1·04 in bezug auf die Linie C findet eine fast vollkommene Übereinstimmung statt und sogar eine absolut genaue in

bezug auf die *D*-Linie, für welche die Atomrefraktion nach Conradys Rechnungen 1·05 beträgt.

Ganz entsprechende Verhältnisse zeigen sich beim Chlor, bei welchem die beiden vorliegenden Beobachtungen fast identische Zahlen liefern: In bezug auf die alte Refraktionskonstante ergiebt sich zwischen der für das gasförmige Element gefundenen Atomrefraktion 8·67 und der aus flüssigen organischen Verbindungen abgeleiteten Zahl 9·87 die sehr beträchtliche Differenz von 1·20, das ist 14 Prozent des Versuchswertes. Nur ein fünftel dieses Betrages erreicht dagegen die Differenz in bezug auf die neue Refraktionskonstante, und sie hält sich daher in den Grenzen der Versuchsfehler, welche beim Wasserstoffgas vorkommen.

Die Atomrefraktion des elementaren Wasserstoff- und Chlorgases ist demnach ganz oder nahezu identisch mit denjenigen Werten, welche sich aus den flüssigen, organischen Verbindungen dieser Grundstoffe ergaben — insofern wir den theoretischen Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ als Refraktionsmaass benutzen. Diese höchst bemerkenswerte Übereinstimmung verschwindet dagegen vollkommen, wenn wir das alte, empirische Refraktionsmaass anwenden.

Nach den sehr wenig abweichenden Messungen von Dulong und von Mascart ist, wie die Tabelle zeigt, die beobachtete Molekularrefraktion der gasförmigen Verbindung der beiden Elemente, des Chlorwasserstoffs, annähernd gleich der Summe der Atomrefraktionen der freien, gasförmigen Elemente. Hieraus und aus dem oben erörterten ergiebt sich, dass die beobachtete Molekularrefraktion des Chlorwasserstoffgases mit dem für den flüssigen Zustand berechneten Werte in bezug auf die alte Refraktionskonstante, viel weniger als in bezug auf die neue übereinstimmen wird. In der That ist die Differenz im ersteren Falle mehr als dreimal so gross als in dem anderen.

Für den nächsten Körper, die Kohlensäure, liegt wieder eine stattliche Reihe von Beobachtungen verschiedener Forscher vor, und wegen der leichten Reindarstellung dieses Gases ist denn auch die Übereinstimmung der verschiedenen Resultate entschieden besser als beim Wasserstoff. Die Messung von Mascart ergiebt die stärkste Abweichung, von ca. 1 Prozent vom Mittel. Zwischen beobachteter und berechneter Molekularrefraktion zeigt sich hier wieder in bezug auf die alte Refraktionskonstante eine enorme Differenz, in bezug auf die neue eine viel geringere, welche für die *D*-Linie nur etwa ein fünftel der ersteren ausmacht. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kohlenoxyd.

Bei dem nun folgenden Äthylen ergeben die Beobachtungen von

Dulong und von Mascart einen Unterschied von ca. 7 Prozent in der Molekularbrechung. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die Dulongsche Zahl in diesem Falle nicht genau und zwar zu klein ist. Denn das Äthylen wurde von Dulong nach dem alten de Saussureschen Verfahren dargestellt, wobei, wie jetzt bekannt ist, reichliche Mengen von Kohlenoxyd mitgebildet werden, und von diesem Nebenprodukt wurde der Kohlenwasserstoff nicht befreit. Da nun Kohlenoxyd und Äthylen gleiche Dichte haben, das erstere aber einen viel geringeren Brechungsindex besitzt, so musste das von Dulong untersuchte Gas eine zu kleine Molekularrefraktion ergeben. Während daher, in bezug auf die neuere Refraktionskonstante, die Mascartsehe Beobachtung eine fast vollkommene Übereinstimmung des thatsächlichen und des theoretischen Wertes für die Molekularbrechung ergiebt, zeigt die Messung von Dulong eine merkliche Differenz. Indessen ist dieselbe immerhin nicht so beträchtlich, um den Einfluss der s. g. Doppelbindung der Kohlenstoffatome, welche die Messung Mascarts mit aller Schärfe anzeigt, zu verhüllen. Beide Beobachtungen, sowie auch der Mittelwert aus denselben, lassen vielmehr auch bei diesem einfachsten Repräsentanten der ungesättigten Verbindungen den Einfluss der Gruppe $C=C$ auf die Molekularrefraktion deutlich erkennen[1]. Dies ist nicht allein eine sehr wertvolle Bestätigung der von mir nachgewiesenen Beziehungen zwischen dem Sättigungsgrad der Körper und ihrer Molekularbrechung,

[1] Diesem Ergebnis steht anscheinend eine Beobachtung Bleekrodes (Proceed. Lond. Roy. Soc. **37**, 339. 1884) an *verflüssigtem* Äthylen entgegen, nach welcher nämlich der ermittelte Zahlenwert der Molekularrefraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ auf die Abwesenheit einer Doppelbindung hindeuten würde. Eine nähere Prüfung der Bleekrodeschen Messungen lehrt nun aber, dass die von ihm angewandte mikroskopische Beobachtungsmethode schon in den günstigsten Bedingungen, nämlich bei leicht kondensierbaren Gasen, wie Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff, nicht einmal die zweite Dezimale des Brechungsindex immer mit Sicherheit ergiebt. Nun ist aber bei dem viel weniger leicht koërciblen Äthylen die Messung unter den erschwerendsten Umständen, nämlich nur 3° unterhalb der kritischen Temperatur, angestellt worden, wo, abgesehen von anderen Fehlerquellen, schon das kolossale Dilatationsbestreben eine auch nur annähernd genaue Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex ganz unmöglich machen musste. Dieser kann durch die erwähnte Messung nicht einmal als in der ersten Dezimale sicher festgestellt betrachtet werden, und was dies zu bedeuten hat, wird klar, wenn man bedenkt, dass die Brechungsindices fast aller organischen Flüssigkeiten nur etwa zwischen den Grenzen 1·3 bis 1·6 liegen. Bleekrode hebt denn auch selbst hervor, dass die Beobachtung beim Äthylen die Genauigkeit der übrigen Messungen keineswegs erreicht. Diese ganz problematische Beobachtung kann somit das obige Resultat an gasförmigem Äthylen keinesfalls abschwächen.

welcher Zusammenhang sich damit auch als vom Aggregatzustand unabhängig erweist, sondern es wird hierdurch zugleich auf das frappanteste erwiesen, dass die theoretische Refraktionskonstante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ als Hilfsmittel bei der Erforschung der chemischen Struktur viel zuverlässigere Resultate liefert als der alte empirische Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$. Denn in bezug auf diesen finden wir so beträchtliche Abweichungen zwischen den Beobachtungen und der Rechnung, dass hieraus auf die Abwesenheit einer Doppelbindung im Äthylen zu schliessen wäre.

Bei dem zunächst in der Tabelle folgenden Methan sind die Resultate von Dulong und von Mascart fast identisch. Sie ergeben wiederum eine nahezu vollkommene Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Molekularbrechung in bezug auf den neueren Ausdruck, während hinsichtlich des anderen zwar auch hier die Abweichung eine viel grössere ist, doch in diesem Falle nicht mehr als gegen 3 Prozent des beobachteten Wertes erreicht.

Eigentümliche und bisher ohne Analogie dastehende Verhältnisse zeigen sich bei dem nächsten Körper, dem Chloräthyl. Die Beobachtungen von Dulong und von Mascart weichen hier voneinander um mehr als 8 Prozent ab. Während nun die erstere, wie bisher in allen Fällen, in bezug auf die alte Refraktionskonstante eine sehr viel grössere Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung ergiebt als hinsichtlich der neueren und auch in diesem Falle die Differenz wieder eine negative ist, zeigt sich für Mascarts Messung das umgekehrte. Hier ist in bezug auf die empirische Konstante die Differenz fast Null, sehr bedeutend dagegen in bezug auf die andere. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt eben in der starken Abweichung der Beobachtungen, von denen die eine fehlerhaft sein muss. Da nun bisher in allen Fällen der neuere, theoretische Refraktionsausdruck dem alten, empirischen als weit überlegen sich erwiesen hat und nach Dulongs Messung genau dasselbe auch beim Chloräthyl stattfindet, für welches wie ersichtlich die beobachtete und die berechnete Molekularrefraktion in bezug auf den theoretischen Ausdruck vortrefflich übereinstimmt, so kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass diese Beobachtung richtig, diejenige Mascarts also ungenau ist.

Den Schluss unserer Tabelle bildet das Chlorkohlenoxyd, für welches eine Messung von Dulong vorliegt. Dieselbe ergiebt nur aufs neue, dass die empirische Refraktionskonstante ganz unbrauchbare Resultate liefert, während die theoretische wieder eine viel bessere Über-

einstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, oder zwischen gasförmigem und flüssigem Aggregatzustand aufweist.

Überblicken wir die bei den Gasen erhaltenen Resultate, so dürfen dieselben dahin zusammengefasst werden, dass schon aus den ältesten Messungen von Biot und Arago und von Dulong, welche mit Ausnahme einer einzigen Beobachtung Mascarts durch alle späteren Bestimmungen bestätigt werden, unter Anwendung des Ausdrucks $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$, nicht aber des früher gebräuchlichen $(n-1)\frac{P}{d}$, dieselben Beziehungen zwischen der chemischen Beschaffenheit und der Molekular- respektive Atomrefraktion hervorgehen, welche sich auch für den flüssigen Aggregatzustand ableiten liessen und durch die Versuche von Lorenz und von Prytz auch für die Dämpfe Bestätigung fanden.

Wie im vorhergehenden nachgewiesen wurde, stellen sich im allgemeinen einer genauen Bestimmung des Refraktionsvermögens der Dämpfe und leicht koërciblen Gase besondere Schwierigkeiten entgegen. Während dieselben bei den Versuchen von Lorenz und von Prytz in den meisten Fällen überwunden zu sein scheinen, ist dies bei den Beobachtungen Mascarts offenbar nicht in dem Maasse gelungen. Von diesem Forscher ist eine beträchtliche Zahl derartiger Gase und Dämpfe untersucht worden[1]), über die Methode der Messung und die Qualität der benutzten Präparate ist aber, wie schon eingangs erwähnt wurde, nichts mitgeteilt. Mascart scheint selbst diesen Versuchen nicht diejenige Genauigkeit zuzutrauen, welche er bei der früher von ihm ausführlich beschriebenen Untersuchung der vollkommeneren Gase[2]) erzielt hat, denn er begnügt sich hier einfach mit der Mitteilung der gefundenen „brechenden Kräfte“ $n-1$ in Bezug auf Luft $=1$, und zwar nur bis auf zwei Dezimalen, während schon Dulong seine Zahlen auf drei und Mascart selbst die seinigen bei den früheren Messungen sogar auf vier Dezimalen angiebt. Es ist auch in den seither verflossenen zwölf Jahren keine weitere Ergänzung der betreffenden kurzen Notizen Mascarts erschienen. Obwohl man hiernach gar nicht imstande ist sich unmittelbar aus dem experimentellen Material ein Urteil über den Grad der Zuverlässigkeit jener Messungen zu bilden, will ich dieselben hier doch nicht unerwähnt lassen, gerade weil aus der Vergleichung der aus den angegebenen Zahlen ableitbaren Molekularrefraktion mit den entsprechenden theore-

---

[1]) Mascart, Compt. rend. 86, 321 u. 1182. 1878.

[2]) Mascart, Comptes rendus 78, 616 und 679. 1874. Ann. école normale (2) 6, 1. 1877.

tischen Werten, die sich für die betreffenden Körper im flüssigen Zustande berechnen lassen, hervorgeht, dass diese Versuche einer Revision resp. Wiederholung sehr bedürftig sind. Die Zukunft wird auf solche Weise lehren, ob in der That die für flüssige Körper aus der Zusammensetzung a priori ableitbare Molekularrefraktion ein allgemein anwendbares Hilfsmittel darbietet, um die Zuverlässigkeit der Beobachtungen auch für die anderen Aggregatzustände zu prüfen.

In der folgenden Tabelle 4 sind die aus Mascarts Messungen abgeleiteten Zahlen, soweit dieselben nicht bereits im vorhergehenden mit den Beobachtungen von Dulong u. a. erörtert wurden, zusammengestellt. Alle Versuche sind mit Natriumlicht ausgeführt worden. Mit den aus den Beobachtungen ermittelten Werten der Molekularrefraktion in bezug auf beide Konstanten (Kolumne III und VI) sind wieder die theoretischen Ergebnisse für die Linie C (Kolumne IV und VII) verglichen. Die Conradyschen Zahlen sind hier, als das Resultat nicht wesentlich beeinflussend, weggeblieben.

Tabelle 4.

I	II Formel	III $(n-1)\frac{P}{d}$	IV M_C	V Differenz	VI $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	VII $\mathfrak{M}_C$	VIII Differenz
Brom	Br	12·68	15·39	—2·71	8·46	8·95	—0·49
Bromwasserstoff	HBr	12·85	16·69	—3·84	8·57	9·99	—1·42
Jodwasserstoff	HJ	20·43	25·99	—5·56	13·62	15·03	—2·41
Wasser	H_2O	5·79	5·4	+0·39	3·86	3·66	+0·20
Chlormethyl	CH_3Cl	19·50	18·77	+0·73	13·00	11·62	+1·38
Brommethyl	CH_3Br	21·60	24·29	—2·69	14·40	14·55	—0·15
Jodmethyl	CH_3J	28·54	33·59	—5·05	19·03	19·59	—0·56
Chloroform	$CHCl_3$	32·83	35·91	—3·08	21·89	21·58	+0·31
Chlorkohlenstoff	CCl_4	39·88	44·48	—4·62	26·59	26·56	+0·03
Methylalkohol	CH_4O	13·96	13·00	+0·96	9·31	8·22	+1·09
Acetylen	C_2H_2 ≡	13·66	14·5	—0·84	9·11	9·22	—0·11
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	31·76	34·94	—3·18	21·17	21·16	+0·01
Bromäthyl	C_2H_5Br	27·40	31·89	—4·49	18·27	19·11	—0·84
Jodäthyl	C_2H_5J	36·05	41·19	—5·14	24·03	24·15	—0·12
Acetaldehyd	C_2H_4O''	18·17	18·6	—0·43	12·11	11·46	+0·65
Äthylalkohol	C_2H_6O	19·81	20·6	—0·79	13·21	12·78	+0·43
Methyläther	C_2H_6O	19·95	20·6	—0·67	13·30	12·78	+0·52
Allylen	C_3H_4 ≡	26·59	22·1	+4·49	17·73	13·78	+3·95
Propylen	C_3H_6 =	25·07	25·1	—0·03	16·71	15·46	+1·25
Allylchlorid	C_3H_5Cl =	32·34	33·67	—1·33	21·56	20·44	+1·12
Aceton	C_3H_6O''	24·62	26·2	—1·58	16·41	16·02	+0·39
Methylacetat	$C_3H_6O'O''$	25·48	29·0	—3·52	16·99	17·60	—0·61
Äthylformiat	$C_3H_6O'O''$	26·66	29·0	—2·34	17·77	17·60	+0·17
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	34·56	35·8	—1·24	23·04	21·90	+1·14
Äthylacetat	$C_4H_8O'O''$	31·54	36·6	—5·06	21·03	22·16	—1·13
Amylen	C_5H_{10} =	37·91	40·3	—2·39	25·27	24·58	+0·69
Pentan	C_5H_{12}	38·30	40·6	—2·30	25·53	24·88	+0·65
Benzol	C_6H_6	40·82	44·7	—3·88	27·21	26·46	+0·75

Wie wir schon beim Chloräthyl sahen, so geht auch aus den hier in Kolumne V und VIII verzeichneten Differenzen hervor, dass bei den Messungen Mascarts die Abweichungen zwischen beobachteter und berechneter Molekularrefraktion nicht in allen Fällen in bezug auf den Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ die grösseren sind. Jedoch findet dies auch hier in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle statt. Für Chlormethyl, Methylalkohol, Acetaldehyd und Propylen ergiebt dagegen die Konstante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ die grösseren Differenzen und bei Methyläther, Allylen, Allylchlorid und Äthyläther ist die relative Abweichung, in Rücksicht auf die numerischen Werte der Molekularrefraktion, ebenfalls in bezug auf diese Konstante grösser. Immerhin gebührt auch hier dem theoretischen Refraktionsausdruck unzweifelhaft der Vorzug, da derselbe in 20 Fällen auf 28 eine entschieden bessere, meist sehr viel bessere Übereinstimmung zwischen der beobachteten Molekularbrechung der gas- und dampfförmigen Körper und den für den flüssigen Aggregatzustand berechneten Werten liefert.

Dass dies nicht ausnahmslos stattfindet, bin ich nach allem vorhergehenden geneigt der unvollkommenen Genauigkeit der Beobachtungen zuzuschreiben. Beim Chloräthyl ergab sich bereits, dass die Messung Dulongs zu einem ganz anderen Ergebnis führt, als diejenige Mascarts.

An zwei anderen Körpern aus der letzten Tabelle, bei welchen die Beobachtungen Mascarts der Regel ebenfalls widersprechen, bei Äthyläther und Methylalkohol nämlich, lässt sich der Einfluss der Versuchsfehler ebenso nachweisen. Es geht in der That aus den Messungen von Lorenz und von Prytz hervor, dass auch hier die theoretische Refraktionskonstante eine bessere Übereinstimmung ergiebt. Die Tabelle 2 zeigt nämlich folgende Verhältnisse:

	Differ. für $(n-1)\frac{P}{d}$	Differ. für $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$
Äthyläther	− 1·88	+ 0·71
Methylalkohol	— 0·75	— 0·05

Die Annahme, dass auch die übrigen Ausnahmefälle auf der unvollkommenen Genauigkeit der betreffenden Beobachtungen beruhen, darf daher jedenfalls nicht von der Hand gewiesen werden[1]).

[1]) Die Vermutung liegt nahe, dass die minder befriedigenden Resultate, welche Mascart's Messungen zum Teil ergeben, namentlich durch ungenügende Reinheit der Präparate verursacht werden. In der That geht die Mangelhaftigkeit derselben in manchen Fällen schon aus den mitgeteilten Siedepunkten hervor, so

Das Gesamtergebnis der vorliegenden Untersuchungen lässt sich nun dahin resumieren, dass bei Anwendung der alten, empirischen Refraktionskonstante $(n-1)\frac{P}{d}$ *in optischer Beziehung eine Schranke zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen errichtet wird, für deren thatsächliche Existenz nicht der geringste Anhalt vorliegt. Während in diesem Falle die Beziehungen, welche sich zwischen der Molekularrefraktion der Körper im flüssigen Zustande und ihrer chemischen Zusammensetzung ergeben haben, für die Gasform nicht mehr zu bestehen scheinen, stellt der neuere, theoretische Ausdruck* $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ *eine Kontinuität der Aggregatzustände her. Bei der sehr überwiegenden Mehrzahl der zuverlässigsten Beobachtungen ergiebt sich nämlich alsdann eine befriedigende Übereinstimmung der für die Gase und Dämpfe festgestellten Molekularrefraktion mit denjenigen Werten, welche diesen Körpern im flüssigen Zustande zukommen, und die sich aus der Zusammensetzung sehr annähernd berechnen lassen. Es ist zum mindesten als wahrscheinlich zu bezeichnen, dass die Ausnahmefälle durch eine ungenügende Genauigkeit der einschlägigen Messungen verursacht werden. So viel ist jedenfalls sicher, dass die alte, empirische Refraktionskonstante für vergleichende chemisch-optische Untersuchungen unbrauchbar und als endgültig beseitigt zu betrachten, der neuere theoretische Ausdruck dagegen einer viel allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist.*

Im folgenden stelle ich das in verschiedenen Zeitschriften zerstreute Beobachtungsmaterial, welches zu den vorstehenden Erörterungen gedient hat, übersichtlich zusammen. In der mit n_0 bezeichneten Kolumne findet man den Brechungsindex der Gase und Dämpfe für den Normalzustand (0° und 760 mm Druck) und unter d_4^0 die Normaldichte derselben, bezogen auf Wasser von 4°. Dieselbe wurde in allen Fällen in derselben Weise abgeleitet, wie schon oben, bei Besprechung der Versuche von Lorenz und Prytz, erwähnt ist. Daselbst ist auch angegeben, dass und in welcher Art die Brechungsindices aus den Messungen dieser Forscher an Dämpfen neu berechnet wurden. Aus den von Mascart im Jahre 1878 mitgeteilten brechenden Kräften $(n-1)$ wurden die Brechungsindices n_0 ermittelt, indem als brechende Kraft der Luft der Wert 0·000294 zu Grunde gelegt wurde. Dieser

bei Äthylacetat (57° anstatt 77°), Bromäthyl (18° anstatt 39°) etc. Es wäre auch zu wissen sehr wünschenswert gewesen, von welcher Qualität das untersuchte Allylen- und Propylengas, das Chlorallyl und andere zum Teil recht schwierig rein zu erhaltende Substanzen waren.

Tabelle 5.

	Formel	Beobachter	Licht-art	n_0	d_4^0	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$
Wasserstoff	H_2	Biot & Arago	weiss	1·000143	$0{\cdot}0_4 89523$	1·0649	2·13
„	„	Dulong	„	1·000138		1·0277	2·06
„	„	Jamin	„	1·000143		1·0649	2·13
„	„	Ketteler	C	1·000142		1·0575	2·11
„	„	„	D	1·000143		1·0649	2·13
„	„	Mascart	D	1·000139		1·0351	2·07
„	„	Lorenz	D	1·000139		1·0325	2·07
„	„	„	Li	1·000138		1·0277	2·06
Sauerstoff	O_2	Biot & Arago	weiss	1·000280	$0{\cdot}0_2 14291$	0·1306	4·18
„	„	Dulong	„	1·000272		0·1269	4·06
„	„	Jamin	„	1·000275		0·1283	4·11
„	„	Mascart	D	1·000271		0·1264	4·05
„	„	Lorenz	D	1·000272		0·1267	4·05
„	„	„	Li	1·000270		0·1261	4·04
Stickstoff	N_2	Biot & Arago	weiss	1·000295	$0{\cdot}0_2 12544$	0·1568	4·39
„	„	Dulong	„	1·000300		0·1595	4·46
„	„	Mascart	D	1·000298		0·1584	4·43
„	„	Lorenz	D	1·000296		0·1571	4·40
„	„	„	Li	1·000295		0·1566	4·39
Chlor	Cl_2	Dulong	weiss	1·000772	$0{\cdot}0_2 31670$	0·1625	11·54
„	„	Mascart	D	1·000773		0·1628	11·55
Brom	Br_2	Mascart	D	1·001132	$0{\cdot}0_2 71412$	0·1057	16·91
Wasser	H_2O	Jamin	weiss	1·000261	$0{\cdot}0_3 80405$	0·2164	3·89
„	„	Mascart	D	1·000259		0·2145	3·86
„	„	Lorenz	D	1·000249		0·2068	3·72
Ammoniak	NH_3	Biot & Arago	weiss	1·000381	$0{\cdot}0_3 76148$	0·3335	5·67
„	„	Dulong	„	1·000385		0·3371	5·73
„	„	Mascart	D	1·000379		0·3320	5·65
„	„	Lorenz	D	1·000373		0·3266	5·55
„	„	„	Li	1·000371		0·3250	5·53
Chlorwasserstoff	HCl	Dulong	weiss	1·000449	$0{\cdot}0_2 16282$	0·1839	6·71
„	„	Mascart	D	1·000447		0·1830	6·68
Bromwasserstoff	HBr	Mascart	D	1·000573	$0{\cdot}0_2 36153$	0·1057	8·57
Jodwasserstoff	HJ	Mascart	D	1·000911	$0{\cdot}0_2 57097$	0·1064	13·62
Schwefelwasserstoff	H_2S	Dulong	weiss	1·000644	$0{\cdot}0_2 15219$	0·2821	9·59
„	„	Mascart	D	1·000623		0·2730	9·28
Phosphorwasserstoff	H_3P	Dulong	weiss	1·000789	$0{\cdot}0_2 15200$	0·3461	11·77
Stickoxydul	N_2O	Dulong	weiss	1·000503	$0{\cdot}0_2 19689$	0·1703	7·49
„	„	Jamin	„	1·000507		0·1717	7·55
„	„	Mascart	D	1·000516		0·1747	7·69
Stickoxyd	NO	Dulong	weiss	1·000303	$0{\cdot}0_2 13417$	0·1505	4·51
„	„	Mascart	D	1·000297		0·1475	4·43
Schweflige Säure	SO_2	Dulong	weiss	1·000665	$0{\cdot}0_2 28614$	0·1549	9·92
„	„	Ketteler	C	1·000682		0·1589	10·17
„	„	„	D	1·000686		0·1599	10·23

	Formel	Beobachter	Licht-art	n_0	d^0_4	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$
Phosphorchlorür	PCl_3	Mascart	D	1·001740	0·0$_2$61356	0·1891	26·00
Kohlenoxyd	CO	Dulong	weiss	1·000340	0·0$_2$12505	0·1812	5·07
"	"	Mascart	D	1·000335		0·1785	5·00
Kohlensäure	CO_2	Biot & Arago	weiss	1·000450	0·0$_2$19650	0·1527	6·72
"	"	Dulong	"	1·000449		0·1523	6·70
"	"	Jamin	"	1·000450		0·1527	6·72
"	"	Ketteler	C	1·000448		0·1520	6·69
"	"	"	D	1·000449		0·1523	6·70
"	"	Mascart	D	1·000454		0·1540	6·78
"	"	Chappuis & Rivière	D	1·000448		0·1520	6·69
Kohlenoxychlorid	$COCl_2$	Dulong	weiss	1·001159	0·0$_2$44174	0·1749	17·32
Methan	CH_4	Dulong	weiss	1·000443	0·0$_3$71502	0·4131	6·61
"	"	Mascart	D	1·000444		0·4139	6·62
Chlormethyl	CH_3Cl	Mascart	D	1·000870	0·0$_2$22532	0·2575	13·00
Brommethyl	CH_3Br	Mascart	D	1·000964	0·0$_2$42405	0·1515	14·40
Jodmethyl	CH_3J	Prytz	Li	1·001253	0·0$_2$63344	0·1319	18·73
"	"	"	D	1·001265		0·1331	18·90
"	"	Mascart	D	1·001273		0·1340	19·03
Chloroform	$CHCl_3$	Lorenz	Li	1·001429	0·0$_2$53300	0·1787	21·35
"	"	"	D	1·001436		0·1796	21·46
"	"	Mascart	D	1·001464		0·1831	21·89
Chlorkohlenstoff	CCl_4	Mascart	D	1·001779	0·0$_2$68690	0·1727	26·59
Methylalkohol	CH_4O	Lorenz	Li	1·000546	0·0$_2$14292	0·2549	8·16
"	"	"	D	1·000549		0·2559	8·19
"	"	Mascart	D	1·000623		0·2907	9·31
Cyanwasserstoff	HCN	Dulong	weiss	1·000451	0·0$_2$12076	0·2489	6·72
"	"	Mascart	D	1·000438		0·2417	6·53
Schwefelkohlenstoff	CS_2	Dulong	weiss	1·001500	0·0$_2$33991	0·2942	22·36
"	"	Lorenz	Li	1·001457		0·2858	21·72
"	"	"	D	1·001478		0·2898	22·02
"	"	Mascart	D	1·001485		0·2912	22·13
Acetylen	C_2H_2 ≡	Mascart	D	1·000610	0·0$_2$11614	0·3502	9·11
Äthylen	C_2H_4 =	Dulong	weiss	1·000678	0·0$_2$12509	0·3613	10·12
"	"	Mascart	D	1·000723		0·3854	10·79
Chloräthyl	C_2H_5Cl	Dulong	weiss	1·001095	0·0$_2$28790	0·2535	16·35
"	"	Mascart	D	1·001179		0·2730	17·61
Bromäthyl	C_2H_5Br	Mascart	D	1·001223	0·0$_2$48654	0·1676	18·27
Jodäthyl	C_2H_5J	Lorenz	Li	1·001626	0·0$_2$69590	0·1558	24·30
"	"	"	D	1·001640		0·1571	24·51
"	"	Mascart	D	1·001608		0·1541	24·03
Cyan	C_2N_2	Dulong	weiss	1·000834	0·0$_2$23263	0·2391	12·43
"	"	Ketteler	C	1·000780		0·2235	11·63
"	"	"	D	1·000784		0·2247	11·69
"	"	Mascart	D	1·000822		0·2356	12·25
"	"	Chappuis & Rivière	D	1·000825		0·2365	12·29
Cyanmethyl	C_2H_3N	Mascart	D	1·000776	0·0$_2$18329	0·2823	11·57

	Formel	Beobachter	Licht-art	n_0	d^0_4	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	Prytz	*Li*	1·001336	$0{\cdot}0_2 44169$	0·2017	19·97
"	"	"	*D*	1·001344		0·2029	20·09
"	"	Mascart	*D*	1·001417		0·2139	21·17
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	Prytz	*D*	1·001410	$0{\cdot}0_2 44169$	0·2128	21·07
"	"	"	*Li*	1·001403		0·2118	20·97
Acetaldehyd	C_2H_4O''	Mascart	*D*	1·000811	$0{\cdot}0_2 19650$	0·2753	12·11
Äthylalkohol	C_2H_6O	Lorenz	*Li*	1·000866	$0{\cdot}0_2 20545$	0·2810	12·93
"	"	"	*D*	1·000871		0·2825	13·00
"	"	Mascart	*D*	1·000885		0·2871	13·21
Methyläther	C_2H_6O	Mascart	*D*	1·000891	$0{\cdot}0_2 20545$	0·2891	13·30
Allylen	$C_3H_4 \mid\equiv$	Mascart	*D*	1·001188	$0{\cdot}0_2 17869$	0·4431	17·73
Propylen	$C_3H_6 \mid =$	Mascart	*D*	1·001120	$0{\cdot}0_2 18764$	0·3980	16·71
Allylchlorid	$C_3H_5Cl \mid =$	Mascart	*D*	1·001444	$0{\cdot}0_2 34143$	0·2819	21·56
Propyljodid	C_3H_7J	Prytz	*Li*	1·001768	$0{\cdot}0_2 75850$	0·1554	26·42
"	"	"	*D*	1·001782		0·1566	26·62
Aceton	C_3H_6O''	Prytz	*Li*	1·001073	$0{\cdot}0_2 25907$	0·2762	16·02
"	"	"	*D*	1·001079		0·2777	16·11
"	"	Mascart	*D*	1·001100		0·2829	16·41
Methylacetat	$C_3H_6O'O''$	Prytz	*Li*	1·001183	$0{\cdot}0_2 33046$	0·2387	17·66
"	"	"	*D*	1·001189		0·2399	17·75
"	"	Mascart	*D*	1·001138		0·2295	16·99
Äthylformiat	$C_3H_6O'O''$	Mascart	*D*	1·001191	$0{\cdot}0_2 33046$	0·2402	17·77
"	"	Prytz	*D*	1·001199		0·2419	17·90
"	"	"	*Li*	1·001193		0·2406	17·80
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	Dulong	weiss	1·001530	$0{\cdot}0_2 33051$	0·3086	22·84
"	"	Mascart	*D*	1·001544		0·3113	23·04
"	"	Lorenz	*D*	1·001521		0·3068	22·70
"	"	"	*Li*	1·001514		0·3054	22·60
Äthylacetat	$C_4H_8O'O''$	Lorenz	*Li*	1·001574	$0{\cdot}0_2 39299$	0·2670	23·50
"	"	"	*D*	1·001582		0·2683	23·61
"	"	Mascart	*D*	1·001408		0·2389	21·03
Methylpropionat	$C_4H_8O'O''$	Prytz	*D*	1·001473	$0{\cdot}0_2 39299$	0 2498	21·98
"	"	"	*Li*	1·001465		0·2485	21·87
Pentan	C_5H_{12}	Mascart	*D*	1·001711	$0{\cdot}0_2 32165$	0·3547	25·53
Amylen	$C_5H_{10} \mid =$	Mascart	*D*	1·001693	$0{\cdot}0_2 31269$	0·3611	25·27
Benzol	$C_6H_6 \mid =_3$	Prytz	*Li*	1·001686	$0{\cdot}0_2 34832$	0·3227	25·17
"	"	"	*D*	1·001700		0·3253	25·37
"	"	Mascart	*D*	1·001823		0·3489	27·21

für weisses Licht geltende Wert ist übereinstimmeud von Delambre, Biot und Arago, Jamin und von Ketteler ermittelt worden. Fast ganz dieselbe Zahl, nämlich 0·000293, fand Mascart für die gleiche Lichtart und eine nur wenig verschiedene für Natriumlicht, nämlich

0·000292[1]). Lorenz hat den kleinsten Wert, 0·000291 für Natriumlicht, angegeben[2]). Welchen dieser in so geringem Maasse abweichenden Fundamentalwerte man bei Ermittlung des Brechungsindex und schliesslich der Molekularrefraktion zu Grunde legt, ist für chemische Zwecke irrelevant. Ich bin bei dem ersteren geblieben, weil derselbe auch Dulong und den meisten anderen Forschern zur Ableitung des Brechungsindex diente.

Mit Hilfe der in der Tabelle mitgeteilten Werte n_0 und d_4^0 sind dann die daselbst verzeichneten Zahlen für die spezifische und Molekularrefraktion in bezug auf den neueren theoretischen Ausdruck berechnet worden. Mit Ausnahme der Messungen von Croullebois umfasst die Tabelle so weit mir bekannt alles, was in diesem Gebiete bisher veröffentlicht worden ist.

Auf eine Anzahl von Beobachtungen, namentlich an einigen elementaren Gasen, an stickstoffhaltigen Verbindungen etc., auf welche ich bei den vorstehenden Betrachtungen nicht eingegangen bin, soll bei einer anderen Untersuchung Rücksicht genommen werden. Auf einen Umstand von fundamentaler Bedeutung möchte ich indessen noch hier aufmerksam machen.

Biot & Arago haben bekanntlich das Gesetz aufgestellt, dass das Refraktionsvermögen der gasförmigen Stoffe gleich ist der Summe der Refraktionsvermögen ihrer Bestandteile, die Gewichtsverhältnisse derselben berücksichtigt:

$$\left(\frac{n^2-1}{d}\right)p = \left(\frac{n_1^2-1}{d_1}\right)p_1 + \left(\frac{n_2^2-1}{d_2}\right)p_2 + \cdots$$

Da bei Gasen die Brechungsindices n sich nur sehr wenig von der Einheit unterscheiden, so kann man in Anbetracht der Grösse der Versuchsfehler mit einer mehr als hinreichenden Annäherung setzen:

$$n^2 - 1 = 2(n-1) = 3\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right),$$

so dass also bei Gasen das Summationsgesetz nicht nur für die von Biot & Arago benutzte Newtonsche, sondern für alle bisher gebrauchten Refraktionskonstanten anwendbar sein würde.

Nun hat schon Dulong darauf hingewiesen, dass dieses Summationsgesetz zwar für Gasgemische, nicht aber für gasförmige Verbindungen Gültigkeit habe. Er zeigte[3]), dass bei neun von ihm untersuchten

---

[1]) Mascart, Ann. école normale (2) 6, 1. 1877.
[2]) Lorenz, Wied. Ann. 11, 89. 1880.
[3]) Dulong, Ann. chim. phys. 31, 176. 1826.

Verbindungen zwischen dem beobachteten Brechungsvermögen und dem aus der Refraktion der Bestandteile abgeleiteten sich mehr oder minder starke Abweichungen ergeben. Aus folgender Zusammenstellung sind die bei den betreffenden neun Körpern auftretenden Unterschiede ersichtlich. Für die *beobachtete* Molekularrefraktion dieser Verbindungen wurden nicht die Dulongschen Messungen allein, sondern die Mittelwerte aus allen vorliegenden Bestimmungen benutzt. Ebenso sind für die *berechneten* Molekularbrechungen die Mittelwerte aus allen Beobachtungen für die betreffenden Bestandteile verwandt worden. So ergab sich:

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$$

	Mittelwert aus den Beobachtungen	Berechnet aus der Molekularrefraktion der Bestandteile:		Abweichung in Prozenten
Chlorwasserstoff	6·70	$H+Cl$	= 6·83	2
Chlorkohlenoxyd	17·32	$CO+Cl_2$	= 16·59	4·4
Cyanwasserstoff[1])	6·63	$H+CN$	= 7·21	8·7
Wasser	3·82	H_2+O	= 4·14	8·4
Ammoniak	5·63	H_3+N	= 5·36	5
Kohlensäure	6·71	$CO+O$	= 7·08	5·5
Chloräthyl[2])	16·35	$HCl+C_2H_4$	= 17·49	7
Stickoxyd	4·46	$N+O$	= 4·25	5
Stickoxydul	7·58	N_2+O	= 6·45	17·5

Wie man sieht, überschreiten die Abweichungen die zulässigen Versuchsfehler, welche wir vorher bei den Gasen kennen lernten, in manchen Fällen sehr bedeutend. Wir werden hierauf noch zurückkommen. Jedenfalls ist es zweifellos, dass in der That das Biot-Aragosche Summationsgesetz für gasförmige Verbindungen nicht allgemein gültig sein kann. Oder, in moderner Ausdrucksweise: die Molekularrefraktion der Gase ist keine rein additive, sondern eine unter gewissen Umständen deutlich konstitutive Eigenschaft derselben.

Man hat bekanntlich eine Zeit lang geglaubt, dass bei flüssigen organischen Körpern die Verhältnisse anders lägen. Denn aus Landolts Untersuchungen ergab sich, dass eine ganze Reihe isomerer Körper nicht oder nur sehr wenig unter einander abweichende Molekularrefraktionen

[1]) Von den zur Berechnung des Refraktionswertes aus $H+CN$ verfügbaren Beobachtungen für Cyan sind diejenigen Kettelers, weil mit den übrigen zu wenig übereinstimmend, nicht benutzt.

[2]) Der beobachtete Wert für Chloräthyl ist derjenige von Dulong, der zur Berechnung benutzte für Äthylen ist der Mascartsche. Vergl. das vorstehende.

besitzen, und dass sich für zahlreiche Verbindungen die Molekularrefraktion als Summe der als konstant gesetzten Atomrefraktionen ihrer Bestandteile darstellen lässt.

Die Substanzen, bei welchen Landolt zu dem eben erwähnten Resultate gelangte, gehören aber alle ein und demselben strukturellen Typus an, es sind ausschliesslich Körper der Fettreihe.

Es ist später von mir gezeigt worden, dass derartige isomere Verbindungen der Fettreihe, deren Isomerie nur auf einer verschiedenartigen Gruppierung der Atome beruht — also orts- oder stellungsisomere Körper — stets annähernd gleiche Molekularrefraktion besitzen. Diese Grösse erwies sich dagegen ausnahmslos ganz verschieden bei solchen Isomeren, deren Isomerie, wie zwischen Allylalkohol und Aceton oder zwischen Proparpylalkohol und Acroleïn, auf einer verschiedenen Verteilung der Valenz beruht. Es war hierdurch festgestellt, dass das Refraktionsvermögen auch im flüssigen Aggregatzustande, wie im gasförmigen, keine allgemein additive, sondern eine unter gewissen Umständen entschieden konstitutive Eigenschaft ist. Und diese Umstände wurden zugleich dahin aufgeklärt, dass das Summationsgesetz wie auf Gemische, so auch auf Verbindungen, wenigstens annähernd, anwendbar ist, so lange der Typus derselben ein gleichartiger bleibt, also bei Körpern, welche durch einfache Substitution auf einander zurückführbar sind, wie es bei allen Verbindungen der Fettreihe der Fall ist. Die konstitutiven Einflüsse treten aber alsbald hervor, wenn die Bindungsweise der Atome, der Verbrauch der Valenz wesentlich verschieden wird. Da nun die grösste Verschiedenheit in der Beanspruchung der Valenz naturgemäss bei den mehrwertigen Elementen stattfindet, so muss der Einfluss derselben und ihrer Bindungsweise in der Molekel auf das Refraktionsvermögen der Körper besonders und viel stärker hervortreten als der Einfluss einwertiger Grundstoffe. Die Erfahrung hat dies bestätigt, insofern dem Wasserstoff und dem Chlor in den verschiedenen organischen Verbindungen stets annähernd konstantbleibende Atomrefraktionen zukommen, während dem Kohlenstoff, Sauerstoff und anderen mehrwertigen Grundstoffen, je nach ihrer Bindungsweise, besondere Atomrefraktionen beizulegen sind.

Soweit wir uns auf die Erfahrung stützen können, treten also die konstitutiven Einflüsse *vorzugsweise* bei den polyvalenten Elementen und dann hervor, wenn dieselben unter einander verschiedenartig, ein- oder mehrfach verkettet sind. Dies *„vorzugsweise“* kann nicht stark genug betont, nicht oft genug wiederholt werden, denn immer wieder taucht die Meinung auf, als ob anderweitige konstitutive Einflüsse

direkt geleugnet worden wären. Dies ist nicht der Fall, durch meine Untersuchungen ist vielmehr nachgewiesen worden, dass die Atomrefraktion der einwertigen Grundstoffe, namentlich des Chlors, wenn aus verschiedenen Verbindungen berechnet, niemals absolut, sondern nur angenähert konstant bleibt, und meine eigenen wie schon Landolts Versuche haben auch ergeben, dass allein die verschiedenartige Gruppierung der Atome bei gleichbleibender Sättigung auch schon zuweilen eine fühlbare, die Versuchsfehler merklich übersteigende Abweichung in der Molekularrefraktion bewirkt. Diese Einflüsse sind jedoch viel geringer als die vorhin erwähnten und lassen sich noch zur Zeit nicht zahlenmässig feststellen, so dass es zwecklos erscheint sich darüber in Spekulationen zu verlieren. Möglich, ja sogar wahrscheinlich ist es, dass man auch derartige konstitutive Einflüsse nach und nach wird kennen und in Rechnung ziehen lernen, gegenwärtig kann man es jedenfalls noch nicht.

Aber auf einen anderen konstitutiven Einfluss, der bisher nicht hervorgehoben worden ist, und der uns bei den für die Gase vorliegenden Beobachtungen auf das deutlichste entgegentritt, soll hier besonders aufmerksam gemacht werden.

Ob und inwieweit ein optischer Unterschied beispielsweise zwischen dem Tetramethylmethan, dem normalen Pentan und den Isomeren der Formel C_5H_{12} überhaupt wahrnehmbar sein wird, mag dahingestellt bleiben. Hier käme also bei vollkommen gleicher Beanspruchung der Valenzen nur die verschiedenartige Gruppierung der Atome in Betracht. Es ist aber a priori wahrscheinlich, dass dem Kohlenstoff eine mehr oder minder verschiedene Atomrefraktion zukommt, je nachdem er nur mit Wasserstoff oder nur mit Sauerstoff verbunden ist. Ebenso wird der Sauerstoff eine andere Atomrefraktion im Sauerstoffgase und eine andere in Kohlenstoffverbindung besitzen, und ähnliches wird wohl bei allen polyvalenten Elementen stattfinden. Denn nach allen Erfahrungen ist die Atomrefraktion solcher Elemente eine relative Grösse und davon abhängig, in welcher Art die Verbindungsfähigkeit des Atoms in Anspruch genommen wird. Auch einwertige Elemente werden sich wohl nicht indifferent dagegen verhalten, mit welcher Art von Elementen oder Radikalen sie verbunden sind, obwohl man vermuten darf, dass die Einflüsse in diesem Falle weniger stark sein werden.

All dieses wird durch Dulongs Beobachtungen auf das vollkommenste bestätigt und es wird klar, weshalb er bei den von ihm untersuchten, sehr verschiedenartigen gasförmigen Verbindungen das Summationsgesetz von Biot & Arago nicht bestätigt fand.

Kehren wir zurück zu der kleinen Tabelle auf Seite 29, welche die betreffenden Abweichungen zur Darstellung bringt, so finden wir zwischen der beobachteten Molekularrefraktion des Chlorwasserstoffgases und derjenigen, welche sich aus den entsprechenden Werten der beiden isolierten Bestandteile durch Summation berechnen lässt, eine Abweichung, die nur 2 Prozent beträgt, also sich innerhalb der bei Gasen vorkommenden Versuchsfehler hält. Das Wasserstoff- und das Chloratom zeigen also in den isolierten Gasen wie in ihrer Verbindung zu Chlorwasserstoff nicht oder nur sehr wenig veränderliche Atomrefraktionen. Die entsprechenden Werte unterscheiden sich auch, wie wir sahen, nur wenig von denjenigen, welche aus den flüssigen organischen Verbindungen abgeleitet worden sind. Wasserstoff und Chlor besitzen also auch in Kohlenstoffverbindung *ungefähr* dieselben Atomrefraktionen wie in den elementaren Gasen. Dies gilt sowohl für den flüssigen, wie für den gasförmigen Aggregatzustand. In der That, subtrahiert man von der durch Dulong und Mascart übereinstimmend beobachteten Molekularrefraktion des Methans, im Mittel 6·615, die Atomrefraktion des Kohlenstoffs, 2·48, so ergiebt sich für jedes Wasserstoffatom die Atomrefraktion 1·034, während aus den flüssigen Kohlenstoffverbindungen der Wert 1·04 sich ergeben hat. Ob den beiden einwertigen Elementen Wasserstoff und Chlor auch in Verbindung mit anderen Grundstoffen konstante Atomrefraktion zukommt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, doch dürfte es nach den bisherigen Erfahrungen wohl als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die Veränderlichkeit, wenn überhaupt vorhanden, sich in mässigen Grenzen halten wird.

In allen übrigen von Dulong erwähnten Fällen ist die Abweichung zwischen der beobachteten Molekularrefraktion der Verbindung und den durch Summation aus den Bestandteilen errechneten Werten viel beträchtlicher als beim Chlorwasserstoffgas. Da alle diese Körper mehrwertige Elemente, nämlich Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, so konnte dies nach dem oben erörterten nicht anders erwartet werden.

Die Molekularrefraktion der Kohlensäure z. B. kann nicht gleich sein der Summe aus der Molekularbrechung des Kohlenoxyds und der halben des Sauerstoffgases. Denn dem Sauerstoff kommt im freien Sauerstoffgase unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu als in Kohlenstoffverbindung, da sich ja schon ein bedeutender Unterschied ergiebt, ob das Sauerstoffatom mit einem oder mit zwei Kohlenstoffatomen verkettet ist. Auch dem Kohlenstoff wird im Kohlenoxyd wie in der Kohlensäure wahrscheinlich nicht oder nicht ganz dieselbe Atomrefraktion zu-

kommen, als wenn mit anderen Elementen verkettet[1]), als z. B. in den bisher untersuchten organischen Verbindungen, in denen stets Wasserstoff und noch andere Grundstoffe enthalten waren.

Aus eben denselben Gründen kann die Molekularrefraktion des Chloräthyls nicht gleich sein der Summe aus denjenigen des Chlorwasserstoffs und des Äthylens, da in diesem Gase dem Kohlenstoff eine ganz andere Atomrefraktion zukommt als im Chloräthyl.

Beim Stickoxydul, bei welchem die beobachtete Molekularrefraktion gegenüber der berechneten einen so bedeutenden Überschuss zeigt, wird die Bindung der beiden Stickstoffatome unter einander, und daher auch die Atomrefraktion derselben, eine ganz andere sein als im elementaren Stickstoffgase. Diese Bindungsweise ist vielleicht eine der Äthylenbindung im Wesen analoge, worauf sowohl der bedeutende Refraktionsüberschuss des Stickoxyduls, als auch dessen chemisches Verhalten, der leichte Zerfall, hindeuten.

Dieselben Erwägungen führen zu dem Resultat, dass auch beim Ammoniak, beim Wasser, Cyanwasserstoff, überhaupt bei allen von Dulong angeführten Verbindungen die Molekularrefraktion unmöglich als Summe der Refraktion der Bestandteile dargestellt werden könnte.

Denn im gasförmigen, wie in den anderen Aggregatzuständen ist die Molekularrefraktion keine allgemein additive, sondern eine vorzugsweise konstitutive Eigenschaft der Körper, das Summationsgesetz ist nur unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei gleichartig zusammengesetzten Verbindungen, anwendbar und auch dann wohl nur approximativ.

[1]) Hieraus erklärt sich wohl auch das Scheitern der bisherigen Versuche die Atomrefraktionen des Schwefels zu ermitteln.

Heidelberg, im November 1890.

Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Gallerte.

Von

S. Reformatsky.

Bekanntlich ist der flüssige Zustand der Stoffe eine der wesentlichsten Bedingungen für den schnellen und regelmässigen Ablauf chemischer Vorgänge. Es war deshalb von Interesse, zu prüfen, ob bei Vorgängen, welche zu ihrem Verlauf eine längere Zeit beanspruchen, die Geschwindigkeit durch den Übergang des Mittels in den halbfesten Zustand, wie ihn erstarrte Gallerte darstellt, beeinflusst werden würde.

Als zu prüfende Reaktion wurde die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure gewählt. Es wurden einerseits 20 ccm halbnormaler Salzsäure mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Methylacetat, andererseits 20 ccm derselben Salzsäure mit 10 ccm Agar-Agarlösung von 1·25 Proz. und 1 ccm Methylacetat unter gleichen Umständen zusammengebracht und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Die Konzentration der Agarlösung war so gewählt, dass das Gemenge bei 35° vollkommen flüssig, bei 25° aber so fest war, dass das Gefäss mit der Lösung umgekehrt werden konnte, ohne dass die Masse auch nur Spuren des Fliessens zeigte. Die entstandene Gallerte war indessen von so geringem Zusammenhang, dass sie ganz gut in eine Pipette mit etwas weiter Mündung aufgesogen und mittelst des Glasstabes so weit zerkleinert werden konnte, um sich bequem auf ihren Säuregehalt titrieren zu lassen.

Zwei parallele Versuche der oben beschriebenen Art liessen nun folgenden Verlauf der Katalyse erkennen:

	Wasser			Gallert		
Zeit	Titer	x	ac	Titer	x	ac
0	9·90	0·00	—	10·52	—	—
50	11·56	1·66	0·00096	12·10	1·58	0·00093
80	12·45	2·55	0·00095	13·05	2·53	0·00096
115	13·45	3·55	0·00095	14·00	3·52	0·00097
171	14·85	4·95	0·00095	15·40	4·88	0·00095
235	16·27	6·37	0·00095	16·90	6·38	0·00097
310	17·69	7·79	0·00094	18·29	7·77	0·00097

	Wasser			Gallert		
Zeit	Titer	x	ac	Titer	x	ac
385	18·90	9·90	0·00094	19·50	8·98	0·00097
465	20·08	10·18	0·00095	20·69	10·17	0·00099
1400	25·10	15·20	0·00097	25·30	14·78	0·00092
∞	25·80	15·90	—	26·10	15·58	—
		Mittel	0·00095		Mittel	0·00096

Die Tabellen enthalten 1) die Zeit, gezählt von der ersten Titration, 2) die Anzahl ccm verdünnten Barytwassers, welche zur Neutralisation der Säure in 1 ccm der Lösung erforderlich waren, 3) die Zunahme x des Säuretiters gegen den Anfangswert, 4) die Konstante ac, welche sich aus der Gleichung $\frac{1}{t}\log\frac{x}{(b-x)} = ac$[1]) ergiebt. Wie man aus den Zahlen ersehen kann, verlaufen beide Reaktionen völlig der Theorie der Vorgänge erster Ordnung gemäss, und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion in der Flüssigkeit und in der Gallerte sind innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Dies Ergebnis war allerdings vorauszusehen. Denn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen hängt in homogenen Systemen nicht von der grösseren oder geringeren Geschwindigkeit der Bewegung endlicher Massen gegen einander, sondern von der der Molekularbewegung ab; sie wird somit nicht vom Koeffizienten der inneren Reibung, sondern eher von dem der Diffusion abhängig sein. Nun ist bereits ausführlich nachgewiesen worden[2]), dass die Geschwindigkeit der Diffusion in Agargallerte dieselbe ist, wie in reinem Wasser; es liess sich somit voraussehen, dass auch die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge durch die Gegenwart der Gallerte nicht wesentlich beeinflusst werden würde. Indessen schien es mir nicht ohne Wert zu sein, die Abwesenheit eines solchen Einflusses auch experimentell nachzuweisen.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) **28**, 449. 1883.
[2]) Voigtländer, diese Zeitschr. **3**, 316. 1889.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium, im Dezember 1890.

Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen.

Von

H. A. Lorentz

in Leiden.

(Mit einer Textfigur.)

Die Gesetze für den osmotischen Druck einer verdünnten Lösung und für verschiedene damit verwandte Erscheinungen sind so einfach, dass es nahe liegt zu versuchen, dieselben unmittelbar aus dem Spiel der Molekularbewegungen und Molekularkräfte, ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik, abzuleiten. Im folgenden erlaube ich mir die Resultate einer auf dieses Ziel gerichteten, freilich nur zum Teil gelungenen Untersuchung mitzuteilen.

I. Der Einfluss äusserer Kräfte auf die Konzentration.

§ 1. Sobald der osmotische Druck für verschiedene Konzentrationen bekannt ist, kann man mittelst des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Konzentrationsdifferenzen berechnen, welche durch äussere Kräfte, wie die Schwerkraft, hervorgerufen werden. Es soll hier zunächst diese Ableitung gegeben werden[1]; nachher wollen wir dann untersuchen, inwiefern die Molekulartheorie an und für sich die Ergebnisse erklären kann.

Zur Vereinfachung nehme ich an, dass die äusseren Kräfte vertikal nach unten gerichtet sind und in allen Punkten einer horizontalen Ebene die gleiche Intensität haben. Wir wollen uns indessen vorstellen, dass sie sich mit der Höhe ändern und für die Masseneinheit des Lösungsmittels und die Masseneinheit des gelösten Körpers verschiedene Intensitäten haben. Das Lösungsmittel oder die „Flüssigkeit" heisse A, der gelöste oder „fremde" Körper B.

Es sei nun ein Gefäss, dessen sehr dünne Wände „semipermeabel"

---

[1]) Das Resultat, zu welchem wir gelangen werden, ist nicht neu; es ist z. B., wenn auch in anderer Form, in der Abhandlung des Herrn van der Waals über die Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht (diese Zeitschr., **5**, 133. 1890), enthalten.

sind, mit der zu betrachtenden sehr verdünnten Lösung gefüllt und in eine Masse des reinen Lösungsmittels völlig untergetaucht. Erhält man dieses System auf konstanter Temperatur, so tritt, wie der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie es verlangt, ein Gleichgewichtszustand ein, und dieser soll jetzt untersucht werden.

§ 2. Ich gebe dem Gefässe die Gestalt eines Cylinders mit vertikaler Achse und der Grundfläche 1, und nenne:

p und p' die Drucke in der äusseren Flüssigkeit an der Unter- und Oberseite des Cylinders,

P und P' die Werte des osmotischen Druckes, welche an diesen Stellen in Betracht kommen und welche verschieden sein werden, sobald sich die Konzentration in vertikaler Richtung ändert,

F_1 die gesamte äussere Kraft, welche auf den Inhalt des Cylinders wirkt, F_2 die äussere Kraft für den Teil der umringenden Flüssigkeit, welcher in einem cylindrischen Raum, von gleicher Grösse wie das Gefäss und zwischen denselben Horizontalebenen liegend, enthalten ist.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind dann:
für die äussere Flüssigkeit

$$p - p' = F_2,$$

und für die Lösung, da in dieser der Druck unten und oben die Werte $p + P$ und $p' + P'$ haben muss,

$$(p + P) - (p' + P') = F_1.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$P - P' = F_1 - F_2.$$

Ich nehme an, dass die Flüssigkeiten, um welche es sich handelt, inkompressibel sind. Bei der gewählten Temperatur könnte dann das Gefäss eine ganz bestimmte Menge M des reinen Lösungsmittels fassen. Ist es mit der Lösung gefüllt, so enthält es eine kleinere Menge M' des Lösungsmittels, und man kann sich die Lösung dadurch hergestellt denken, dass der fremde Körper an die Stelle der Menge $M - M'$ der Flüssigkeit getreten ist. Ich werde diese Quantität die „verdrängte" Menge des Lösungsmittels nennen. Ist nun die äussere Kraft, welche auf dieselbe wirken würde, f_2, und sind die im Cylinder enthaltenen Moleküle des gelösten Körpers zusammen der äusseren Kraft f_1 unterworfen, so ist offenbar

$$F_1 - F_2 = f_1 - f_2,$$

so dass die Gleichgewichtsbedingung wird

$$P - P' = f_1 - f_2. \qquad (1)$$

§ 3. Wie Herr van't Hoff gezeigt hat, ist der osmotische Druck

einer verdünnten Lösung dem Drucke gleich, der bei derselben Temperatur von einem Gase ausgeübt wird, dessen Molekülzahl pro Volumeneinheit mit derjenigen des gelösten Körpers, wie er in der Flüssigkeit verteilt ist, übereinstimmt. Diesen Druck werde ich zur Abkürzung den „Gasdruck" nennen; jeder Konzentration entspricht ein bestimmter Wert desselben, und wenn G und G' die Werte sind, welche sich auf die untere und obere Schicht der in unserem Cylinder enthaltenen Lösung beziehen, so hat man nach (1)

$$G - G' = f_1 - f_2. \tag{2}$$

Wie man leicht sieht, ist diese Gleichung auch anwendbar, wenn gar keine semipermeable Wände da sind und die Lösung einen Raum von beliebiger Grösse und Gestalt einnimmt. Im Gleichgewichtszustande hat in allen Punkten einer Horizontalebene die Konzentration den gleichen Wert und wird die Differenz ihrer Werte in zwei solchen Ebenen durch die Formel bestimmt. Es sind dabei G und G' die Gasdrucke, welche den Konzentrationen an diesen Ebenen entsprechen, und es ist unter f_1 die Kraft zu verstehen, welche auf den Körper B wirkt, insofern er sich in einem zwischen den Ebenen stehenden Cylinder C mit der Grundfläche 1 befindet. Andererseits ist f_2 die Kraft, welche auf die aus diesem Raum verdrängte Flüssigkeit wirken würde.

Was die Gleichung (2) ausdrückt, betrachte ich jetzt als eine „Thatsache", deren Erklärung Aufgabe der Molekulartheorie ist. Semipermeable Wände kommen bei dieser Erklärung nicht weiter vor.

§ 4. Es sei S irgend eine geschlossene Fläche innerhalb der Lösung. Sagen wir, dass ein Teilchen sich in dem von S umgrenzten Raum befindet, sobald sein Schwerpunkt dort liegt, so umschliesst die Fläche in jedem Augenblick eine ganz bestimmte Anzahl der Moleküle B. Im Gleichgewichtszustande wird diese Zahl konstant bleiben, obgleich fortwährend Teilchen den Raum verlassen und andere in denselben hineintreten. Eine weitere Gleichgewichtsbedingung besteht darin, dass im ganzen die Moleküle B innerhalb der Fläche weder in der einen noch in der anderen Richtung eine resultierende Bewegungsgrösse besitzen. Die innerhalb S vorkommende Bewegungsgrösse — wobei immer nur an die Teilchen B zu denken ist — könnte sich nun ändern, erstens dadurch, dass Moleküle mit ihrem Schwerpunkte die Fläche durchschreiten, und zweitens durch die Wirkung von Kräften verschiedener Art. Die algebraische Summe der von diesen Ursachen herrührenden Änderungen, welche ich der Reihe nach betrachten werde, soll verschwinden.

§ 5. Denken wir uns zunächst durch eine Lösung, welche äus-

seren Kräften nicht unterworfen und also homogen ist, eine Ebene gelegt. Durch die Flächeneinheit derselben bewegen sich in der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl Teilchen der gelösten Substanz B in der einen Richtung, wir wollen sagen von der negativen nach der positiven Seite, und ebenso viel Moleküle nach der entgegengesetzten Seite. Die erstgenannten Teilchen besitzen zusammen eine Bewegungsgrösse α normal zur Ebene und zwar nach der positiven Seite, die letztgenannten Moleküle eine ebenso grosse, aber entgegengesetzt gerichtete Bewegungsgrösse. Im ganzen nimmt also die Bewegungsgrösse an der positiven Seite um 2α zu. Da die nämliche Änderung eintreten würde, wenn keine Stoffteilchen die Ebene durchschritten, aber auf den Stoff B an der positiven Seite ein Druck 2α wirkte, werde ich diese Grösse 2α den „kinetischen Druck" des gelösten Körpers nennen. Der Wert K desselben ist immer zwei Drittel von der kinetischen Energie, welche die in der Volumeneinheit vorkommenden Teilchen B vermöge der Bewegung ihrer Schwerpunkte besitzen[1]). Es ist also K bei konstanter mittlerer Geschwindigkeit der Konzentration proportional.

---

[1]) Um die Allgemeinheit dieses bekannten Satzes hervortreten zu lassen, teile ich hier einen Beweis mit.

In einem sehr ausgedehnten Raum ziehen wir eine grosse Zahl paralleler und gleicher gerader Linien, deren Anfangspunkte gleichmässig verteilt sind, und wir stellen die Frage, wie viele dieser Linien von einem gewissen ebenen Flächenstück von der Grösse 1 durchschnitten werden.

Es sei n die Zahl der Anfangspunkte in der Volumeneinheit, l die Länge der Linien, φ der spitze Winkel, den dieselben mit der Normale zum gewählten Flächenstück bilden. Da alle jene Geraden die Ebene treffen, deren Anfangspunkte in einem leicht anzugebenden schiefen Cylinder liegen, ist die gesuchte Zahl $n\,l\cos\varphi$.

Man stelle sich jetzt sämtliche Bahnelemente vor, welche in einer unendlich kleinen Zeit dt von den Schwerpunkten der Moleküle des gelösten Körpers zurückgelegt werden. Insofern dieselben von einer Ebene, wie die oben genannte, durchschnitten werden, liefern die betreffenden Moleküle einen Beitrag zum kinetischen Drucke K an der Ebene.

Aus allen Bahnelementen wählen wir eine einzelne Gruppe, die nämlich, welche in einer bestimmten Richtung mit einer bestimmten Geschwindigkeit v beschrieben werden. Wendet man auf diese eine Gruppe den obigen Satz an, so findet man für die Zahl der Schnittpunkte mit der Ebene $n\,v\cos\varphi\,dt$, und wenn m die Masse eines Moleküls ist, als Beitrag zum kinetischen Druck den Wert $n\,m\,v^2\cos^2\varphi$. Es rührt dieser Wert von einer einzigen Gruppe von Molekülen her, von jenen nämlich, welche die gewählte Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit haben, und deren Zahl in der Volumeneinheit n ist. Wird also die Summe über alle derartigen Molekülgruppen ausgedehnt, so ist $K = \Sigma\,n\,m\,v^2\cos^2\varphi$, wofür man auch schreiben kann, $K = S\,m\,v^2\cos^2\varphi$, wenn mit S eine Summe an-

§ 6. Ich kehre jetzt zu der Lösung zurück, welche unter dem Einfluss äusserer Kräfte steht, und nehme für die Fläche S (§ 4) die Oberfläche des § 3 genannten Cylinders C. Man sieht unmittelbar, dass die Molekularbewegung an der cylindrischen Fläche keine Änderung der Bewegungsgrösse in vertikaler Richtung herbeiführt. Der Einfluss aber der Moleküle B, welche die untere und obere Ebene über-

---

gedeutet wird, für welche jedes Molekül in der Volumeneinheit ein Glied liefert. Legt man die x-Axe senkrecht zur Ebene und die beiden anderen Axen senkrecht zu einander in dieselbe, und bezeichnet man die Geschwindigkeitskomponenten mit v_x, v_y, v_z, so wird $K = S m v_x^2$. Es ist aber, da die Lösung nach allen Richtungen die gleichen Eigenschaften hat,

$$S m v_x^2 = S m v_y^2 = S m v_z^2;$$

jeder dieser Ausdrücke ist also auch dem Drittel ihrer Summe gleich, so dass $K = {}^1/_3 \, S m v^2$ wird, wie es im Texte behauptet wurde.

Der Satz lässt sich übrigens auf Gemenge mehrerer Stoffe ausdehnen. Immer ist der kinetische Druck für einen der Bestandteile zwei Drittel der kinetischen Energie, welche die in der Volumeneinheit liegenden Moleküle dieses Bestandteiles vermöge der Bewegung ihrer Schwerpunkte besitzen.

Der Satz wurde vor langer Zeit in der kinetischen Theorie der Gase aufgestellt. Er ist aber unabhängig von der Annahme, dass die Teilchen in geraden Linien fortfliegen, und gilt für jeden Aggregatzustand. Bei dem gegebenen Beweise können die Bahnen beliebige krumme Linien sein. Von plötzlichen Richtungsänderungen während der Zeit dt wurde abgesehen; man kann aber auch die Möglichkeit derselben zulassen, ohne dass an dem Resultate etwas geändert wird.

Zur Erläuterung führe ich ein einfaches Beispiel an. Man stelle sich eine Gasmasse vor, in welcher eine grosse Anzahl unbeweglicher fester Körper eingebettet liegen, deren Dimensionen und gegenseitige Entfernungen sehr gross sind gegen die Molekulardimensionen des Gases, und welche auf die Gasteilchen nur bei der Berührung wirken.

Wenn die Längeneinheit viel grösser gewählt wird als die Entfernung der festen Körper, muss sich der kinetische Druck des Gases für ein Flächenstück von der Grösse 1 durch den gefundenen Satz bestimmen lassen; er muss also den Wert ${}^2/_3 \, U$ haben, wenn U die kinetische Energie des Gases in der Volumeneinheit ist. Von der ganzen Volumeneinheit wird nun aber ein gewisser Bruchteil μ von den festliegenden Körpern eingenommen; der wirklich mit Gas gefüllte Raum enthält demzufolge eine kinetische Energie, welche für die Volumeneinheit berechnet $\frac{U}{1-\mu}$ beträgt. Der kinetische Druck für einen Flächenteil ω, der ganz im Gase liegt, hat folglich den Wert $\frac{2}{3} \cdot \frac{U}{1-\mu} \omega$. Zu bemerken ist weiter, dass die oben erwähnte Flächeneinheit viele der eingebetteten Körper durchschneidet; wenn die Summe der Durchschnitte ν ist, bleibt nur ein Teil $1 - \nu$ den Gasmolekülen zugänglich. Daraus ergiebt sich für den kinetischen Druck für die ganze Flächeneinheit $\frac{2}{3} \cdot \frac{1-\nu}{1-\mu} U$, was in der That in $\frac{2}{3} U$ übergeht, da man beweisen kann, dass $\mu = \nu$ ist.

schreiten, lässt sich ganz wie in einer homogenen Lösung mittelst des kinetischen Druckes angeben; nur sind jetzt für die beiden Ebenen verschiedene Werte K und K' desselben einzuführen. Die Differenz $K-K'$ giebt an, um wie viel die Bewegungsgrösse der Moleküle B innerhalb des Cylinders in der Zeiteinheit wachsen würde, und zwar ist dabei die Richtung nach oben für die positive genommen.

Ist nun wieder f_1 die nach unten wirkende äussere Kraft für die im Cylinder befindliche gelöste Substanz und Q die Kraft, welche auf diese Substanz in der gleichen Richtung von den übrigen Molekülen des Systems ausgeübt wird, so ist $f_1 + Q$ die durch die Kräfte in der Zeiteinheit hervorgerufene Bewegungsgrösse, und die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$K-K'=f_1+Q. \qquad (3)$$

§ 7. Die Kraft Q setzt sich zusammen aus den Kräften Y und Z, welche resp. von den den Cylinder umgebenden Molekülen B und von dem Lösungsmittel herrühren, und welche, bekannten Vorstellungen gemäss, jede für sich noch weiter zerlegt werden können. Was zunächst die Kraft Y betrifft, ist zu bemerken, dass die Teilchen B im Innern des Cylinders von den gleichartigen Molekülen, welche denselben umgeben, angezogen werden können, und dass ausserdem einige Zusammenstösse zwischen den Teilchen B so geschehen werden, dass das eine Teilchen seinen Schwerpunkt innerhalb, das andere ausserhalb des Cylinders hat. Die bei derartigen Stössen auftretende Abstossung müsste bei Berechnung der Kraft Y berücksichtigt werden.

Indes werden die Verhältnisse bei sehr verdünnten Lösungen höchst einfach. Die Anziehung zwischen den durch eine Fläche von einander getrennten Molekülen des gelösten Stoffes ist dem Quadrate der Konzentration proportional; ebenso die Zahl der wechselseitigen Zusammenstösse. Beide Teile der Kraft Y darf man also vernachlässigen, wenn die Konzentration als unendlich klein betrachtet wird, wobei noch zu bemerken, dass auch bei anderen Annahmen über die Wechselwirkung der Moleküle die Kraft Y eine Grösse zweiter Ordnung wird.

Die Formel (3) wird jetzt:

$$K-K'=f_1+Z;$$

sie geht in die Gleichung (2) über, wenn man folgende Voraussetzungen einführt:

a) Ein Molekül des gelösten Körpers hat im Mittel eine ebenso grosse kinetische Energie, wie ein Gasmolekül bei der gleichen Temperatur. Dieser Annahme zufolge wird bei jeder Konzentration der

kinetische Druck dem „Gasdrucke" (§ 3) gleich, so dass man hat $K = G$, $K' = G'$.

b) Es ist $Z = -f_2$, d. h. der betrachtete Teil des gelösten Stoffes erleidet seitens des Lösungsmittels eine Kraft, gleich und entgegengesetzt der äusseren Kraft, welche auf die verdrängte Menge der Flüssigkeit wirken würde[1]).

Könnte man die Richtigkeit dieser Aussagen, deren letzte an das Archimedische Gesetz erinnert, aus den Prinzipien der Mechanik herleiten, so wäre das Gesetz für die Konzentrationsdifferenzen durch die Molekulartheorie erklärt. Wie die Sache jetzt liegt, kann man die Sätze a) und b) als Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik ansehen, oder, genauer gesagt, der eine dieser Sätze folgt daraus, sobald man den anderen zugiebt. Die beiden Sätze sind aber so einfach, dass sie sich gegenseitig in hohem Grade stützen und werde ich denn auch im folgenden beide anwenden.

II. Die Dampfspannung verdünnter Lösungen.

§ 8. Der einfachen Regel, welche die Spannkraft des Dampfes einer verdünnten Lösung bestimmt, und welche aus dem Werte des osmotischen

---

[1]) Nach diesem Satze soll $Z = 0$ sein, wenn auf das Lösungsmittel keine äusseren Kräfte wirken. Es lässt sich dieses erläutern durch eine kleine Abänderung des am Schlusse der Anmerkung zu § 5 behandelten Beispiels. Es seien nämlich die dort genannten in der Gasmasse liegenden festen Körper — welche das Lösungsmittel vorstellen sollen — zwar frei beweglich, aber von unendlich grosser Masse. Sie werden dann, wenn keine äusseren Kräfte auf sie wirken, und wenn sie einmal in Ruhe sind, nie in Bewegung geraten. Das Gas aber sei der Schwerkraft unterworfen.

Wir betrachten einen vertikalen Cylinder mit der Höhe h und der Grundfläche 1, dessen Dimensionen sehr viel grösser sind als die gegenseitigen Entfernungen der festen Körper. Der Druck in dem wirklich vom Gase eingenommenen Raum gehorcht den gewöhnlichen Gesetzen der Hydrostatik. Für zwei gleiche Flächenelemente ω, das eine an der Grundfläche des Cylinders, das andere an der Oberseite, welche beide ganz ausserhalb der festen Körper liegen mögen, ist also die Differenz der kinetischen Drucke dem Gewichte einer Gasmasse gleich, welche in einem Cylinder von der Höhe h und der Grundfläche ω enthalten wäre, vorausgesetzt dass dieser Cylinder keine anderen Körper enthält. Daraus folgt, dass die Differenz der kinetischen Drucke an der unteren und oberen Fläche des grossen Cylinders — von welchen Flächen nur je ein Teil $1 - \nu$ in Betracht kommt — dem Gewichte einer Gasmasse von dem Volumen $h(1 - \nu)$ gleich ist. Wegen der Gleichheit $\nu = \mu$ ist dieses gerade das Gewicht der wirklich im grossen Cylinder liegenden Gasmoleküle. Dieselben brauchen also gar nicht von den festen Körpern getragen zu werden, d. h. es ist $Z = 0$.

Druckes mittelst thermodynamischer Betrachtungen abgeleitet werden kann, lässt sich folgende Form geben:

Die Erniedrigung der Dampfspannung, welche durch die Einführung eines sich lösenden — und nicht mit verdampfenden — Körpers in eine Flüssigkeit hervorgebracht wird, verhält sich zu dem osmotischen Drucke der Lösung — oder zu dem kinetischen Drucke des gelösten Körpers — wie das spezifische Volumen der Flüssigkeit zu dem spezifischen Volumen des gesättigten Dampfes.

Wie man sieht, ist hierbei von einer molekularen Anziehung gar nicht die Rede; es wird vielmehr die Verminderung der Dampfspannung in Beziehung gebracht zu der Bewegung der Moleküle. Es erhebt sich also die Frage, wie sich die Regel verträgt mit der gewöhnlichen Auffassung, nach welcher der fremde Körper die Flüssigkeitsteilchen festhält und so die Verdampfung zu verhindern sucht.

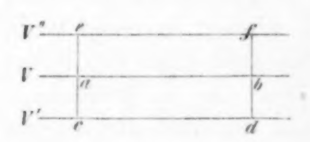
Den nachstehenden Erörterungen will ich eine Voraussetzung zu Grunde legen, welche zwar nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmt, aber zur Vereinfachung beiträgt, ohne dennoch den Charakter der Erscheinungen ganz zu entstellen. Ich betrachte nämlich die grösste Entfernung, in welcher zwei Moleküle des Lösungsmittels noch auf einander wirken, als sehr klein gegen die Distanzen, in welchen die Anziehung ungleichartiger Teilchen bemerkbar ist. Man erreicht in dieser Weise den Vorteil, dass man die Abgrenzung der Flüssigkeit gegen den Dampf als vollkommen scharf ansehen kann. Die Dicke der in Wirklichkeit bestehenden Übergangsschicht ist nämlich von derselben Grössenordnung, wie der Radius der Wirkungssphäre für die Flüssigkeitsteilchen; ob man dieselbe vernachlässigen darf oder nicht, das hängt nur ab von den Längen, welche in den zu behandelnden Problemen eine Rolle spielen.

Im gegenwärtigen Problem ist eine solche Länge der Radius der Wirkungssphäre für die Anziehung ungleichartiger Moleküle; ist derselbe gross genug, so dürfen wir uns die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf als eine mathematische Fläche vorstellen.

Auf die Anziehung zwischen der Flüssigkeit und einem Molekül des gelösten Körpers B lässt sich nun eine bekannte Betrachtungsweise anwenden. Ich nehme dabei an, dass die Anziehung noch wirkt in einer Entfernung, welche die Distanz benachbarter Flüssigkeitsmoleküle weit übertrifft, und dass ausserdem die nächstliegenden Teilchen einen nicht zu überwiegenden Anteil an der ganzen Attraktion haben. Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist die resultierende Anziehung, welche ein Molekül B erleidet, unabhängig von der zufälligen

Anordnung der Nachbarmoleküle A; sie ist vollkommen bestimmt durch die Entfernung des Moleküls von der Oberfläche. Die verschiedenen Kräfte, welchen ein Teilchen B im Innern der Lösung ausgesetzt ist, heben sich gegenseitig auf; die Moleküle B aber, welche in der Nähe der Oberfläche liegen, werden von der Flüssigkeit nach innen gezogen. Es wird demzufolge die Konzentration nach der Oberfläche hin abnehmen, und wir wollen annehmen, dieses gehe so weit, dass an der Oberfläche selbst die Konzentration nur noch einen unmerklichen Wert hat. Damit ist dann erklärt, dass die Teilchen B nicht an der Verdampfung teilnehmen; wären sie auch an der Oberfläche in nennenswerter Zahl vorhanden, so müssten einige derselben vermöge ihrer grossen Geschwindigkeiten in den Dampfraum hineinfliegen.

§ 9. Parallel zur Oberfläche V, welche eben und horizontal sein möge, legen wir eine Ebene V' durch die höchsten Punkte, wo die Konzentration noch den gleichen Wert hat, wie im Innern der Flüssigkeit. Von der zwischen den beiden Ebenen liegenden „Grenzschicht" betrachten wir ein cylindrisches Stück $a\,b\,c\,d$ mit der Grundfläche 1. Es sei Z die Gesamtkraft — positiv zu rechnen, wenn sie nach unten gerichtet ist — mit welcher die Flüssigkeit auf die im Cylinder enthaltenen Teilchen B wirkt. Durch dieselbe würde in der Zeiteinheit eine nach unten gerichtete Bewegungsgrösse Z entstehen, wenn nicht andere Ursachen diese Wirkung vernichteten. Da wegen der geringen Dichtigkeit des Dampfes die von demselben ausgeübte Anziehung der Kraft Z gegenüber nicht in Betracht kommt und da weiter bei sehr verdünnten Lösungen nur noch von dem kinetischen Drucke K an der Grundfläche $c\,d$ die Rede sein kann, erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung



$$Z = K. \tag{4}$$

Die Kraft Z entspringt zum Teil aus der Anziehung, welche das Lösungsmittel ausübt, und welche ich für die ganze im Cylinder liegende Menge des gelösten Körpers Z_1 nenne. Ausserdem sind diejenigen Zusammenstösse zwischen einem Molekül B und einem Molekül A zu berücksichtigen, bei welchen ersteres seinen Schwerpunkt im Innern des Cylinders hat; fasst man die dabei auftretenden Abstossungen zusammen, so erhält man eine Kraft Z_2, welche mit Z_1 die ganze Kraft Z bildet.

Ich werde nun aber zeigen, dass bei sehr verdünnten Lösungen die Kraft Z_2 zu vernachlässigen ist.

§ 10. Ohne an der Bewegung der Moleküle etwas zu ändern, können wir uns die Anziehung zwischen den beiden Stoffen vernichtet denken, wenn wir nur auf jedes Teilchen eine äussere Kraft wirken lassen, gerade so gross wie die resultierende Anziehung, welche es in Wirklichkeit von den ungleichartigen Molekülen erleidet.

Weiter können wir den Raum oberhalb der Oberfläche V mit einer Masse des reinen Lösungsmittels füllen, ohne dass dadurch die Verteilung und die Bewegung des Stoffes B gestört wird. Die hinzuzufügende Flüssigkeit ist ja auch ohne Anziehung auf diese Substanz zu denken, und obgleich die Kräfte bei den Zusammenstössen geblieben sind, entspringt daraus keine Störung, da die Konzentration an der Ebene V verschwindend klein ist und also die neue Flüssigkeitsmasse nicht mit der gelösten Substanz in Berührung kommt.

Da sich jetzt diese Substanz in einer unbegrenzten Masse der Flüssigkeit befindet, und durch äussere Kräfte verhindert wird, sich gleichmässig zu verteilen, wird der Satz b) des § 7 anwendbar. Zwar sind die Stoffe, um welche es sich jetzt handelt, keine solche mehr, wie sie in der Natur vorkommen, da wir sie ihrer gegenseitigen Anziehung beraubt haben und nur die Kräfte bei den Zusammenstössen geblieben sind, aber es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der genannte Satz auch für Körper ohne molekulare Attraktion gültig ist.

Für den im vorigen Abschnitt betrachteten Cylinder C (§ 3) wollen wir jetzt den in der Figur mit $abcd$ bezeichneten Raum nehmen. Von den Kräften, welche wir früher mit Z und f_2 bezeichneten, ist dann die erste die Kraft Z_2 (§ 9) und die zweite kommt der Anziehung gleich, welche der gelöste Stoff auf eine Menge der Flüssigkeit, so gross wie die verdrängte Menge, ausübt. Es ist aber bei unendlich kleiner Konzentration auch diese Menge unendlich klein, so dass Z_2 eine Grösse zweiter Ordnung wird und man in der Formel (4) unter Z nur die Anziehung der Flüssigkeit auf die im Cylinder enthaltenen Moleküle B zu verstehen hat.

§ 11. Man sieht nun leicht, wie die Formel die Menge der gelösten Substanz bestimmt, welche noch in der Grenzschicht zurückbleibt. Die Anziehung Z wird nämlich desto grösser sein, je beträchtlicher diese Menge ist, während der kinetische Druck K durch die Grösse der Konzentration im Innern der Lösung bestimmt ist. Hätte auch in jedem Punkte der Grenzschicht die Konzentration diesen Wert, so wäre etwa $Z = Z_0$, und wenn dieser Wert von dem kinetischen Druck übertroffen wird, kann ein Gleichgewichtszustand, wie der oben geschilderte, nicht bestehen, da keine Verminderung der Konzentration in der Grenz-

schicht Z vergrössern kann. Ist dagegen, wie ich es annehmen will, $Z_0 > K$, so kann durch geeignete Verminderung der Konzentration in der Nähe der Oberfläche Z auf den Wert K gebracht werden. Freilich müsste man, um die Verteilung und die Zahl der Moleküle B in der Grenzschicht zu bestimmen, letztere in unendlich dünne Schichten zerlegen und auf jede derselben eine ähnliche Betrachtung anwenden, wie wir sie für die ganze Schicht durchgeführt haben. Für unseren Zweck brauchen wir darauf nicht näher einzugehen.

§ 12. Der Vorgang der Verdampfung lässt sich natürlich nicht ins einzelne verfolgen. Wir können uns aber mit der Bemerkung begnügen, dass derselbe sich in einer Schicht abspielt, deren Dicke nach der § 8 gemachten Voraussetzung sehr klein ist gegen den Radius der Wirkungssphäre für die Anziehung verschiedenartiger Moleküle, und dass die Moleküle B auf die Bewegungen in dieser sehr dünnen Schicht keinen merklichen Einfluss haben. Um letzteres zu beweisen, nenne ich φ_1 und φ_2 die Anziehungen, welche ein Molekül A an der Oberfläche resp. von den übrigen Molekülen A und von den Teilchen B erleidet, und zwar, was φ_2 betrifft, für den Fall, dass die Konzentration der Lösung den Wert 1 hat; weiter bezeichne ich mit ϱ_1 und ϱ_2 die grössten Entfernungen, in welchen die Anziehungen beiderlei Art noch bestehen. Wenn wir nun aus einer Lösung von der Konzentration 1 ein Flüssigkeitsmolekül ganz entfernen wollen, erfordert die Überwindung der Kräfte, womit die Flüssigkeit selbst und der gelöste Körper es zurückhalten, Arbeiten, welche von der Ordnung $\varrho_1 \varphi_1$ und $\varrho_2 \varphi_2$ sind. Da diese Arbeiten von derselben Grössenordnung sein müssen, muss φ_2 von der Ordnung $\frac{\varrho_1}{\varrho_2} \varphi_1$ sein und die Kraft, welche bei der Konzentration C von den Molekülen B auf ein Flüssigkeitsteilchen an der Oberfläche ausgeübt wird, von der Ordnung $\frac{\varrho_1}{\varrho_2} C\varphi_1$. Wir dürfen diese Kraft gegen φ_1 vernachlässigen, nicht zwar, weil wir C als unendlich klein betrachten — es handelt sich ja bei der ganzen Untersuchung um Grössen von der Ordnung C — sondern, weil nach unseren Voraussetzungen ϱ_1 sehr viel kleiner ist als ϱ_2.

§ 13. Es zeigt sich in dieser Weise, dass der gelöste Körper keinen Einfluss hat auf den Verdampfungsprozess an der Oberfläche. Da sich nun an dieser Stelle gar keine Moleküle B befinden, muss im Gleichgewichtszustande die Dampfspannung unmittelbar an der Oberfläche den Wert π_0 haben, der dem reinen Lösungsmittel zukommt. Die Messungen über die Dampfspannung der Lösung geben uns aber

nicht diesen Druck an der Oberfläche, sondern den Druck π, der in einiger Höhe über derselben besteht, und dieser Druck muss kleiner sein als π_0. Es erstreckt sich nämlich die Anziehung des gelösten Körpers bis auf einige Entfernung in den Dampf hinein, und es wird demzufolge der Druck des Dampfes in der Nähe der Oberfläche gegen diese hin zunehmen in ähnlicher Weise, wie unter dem Einflusse der Schwerkraft der Druck in der Atmosphäre nach unten zu grösser wird.

Es sei V'' (man sehe die Figur) eine horizontale Ebene, welche ebenso weit über der Oberfläche V liegt, wie die Ebene V' unterhalb derselben, und es sei $abfe$ ein Teil der Dampfschicht zwischen V und V'', der dem Cylinder $abcd$ gegenübersteht. Da ac jedenfalls nicht kleiner sein konnte als der Radius der Wirkungssphäre für die gegenseitige Anziehung der Teilchen A und B, können die Moleküle B auf den Dampf, der sich über V'' befindet, nicht wirken. Es besteht also in der Ebene V'' der Druck π, den man beobachtet. Ist dann weiter z die Kraft, mit welcher der im Cylinder $abef$ liegende Dampf von dem gelösten Körper angezogen wird, so wird die Gleichgewichtsbedingung für diese Dampfmasse:

$$\pi_0 - \pi = z. \tag{5}$$

§ 14. Zwischen der Anziehung z und der in der Gleichung (4) vorkommenden Kraft Z besteht eine einfache Beziehung, zu welcher man durch folgende Schlussweise gelangt.

a) Wäre der Raum an der Oberseite der Ebene V mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt, ohne dass an der Verteilung der Stoffe unterhalb der Ebene etwas geändert wäre, so würde ein Molekül B im Cylinder $abcd$ von dem Lösungsmittel im ganzen nur eine unendlich kleine resultierende Anziehung erleiden. Das Molekül wäre nämlich nach allen Seiten von Flüssigkeit umringt, und obgleich die Dichtigkeit dieser letzteren innerhalb der Wirkungssphäre nicht vollkommen konstant ist — da sie um so kleiner wird, je mehr Teilchen des fremden Körpers vorhanden sind — sind die Differenzen von der gleichen Grössenordnung wie die Konzentration.

b) Da ausserdem die Menge des gelösten Stoffes im Cylinder $abcd$ unendlich klein ist, ist die resultierende Kraft, welche auf diese ganze Menge wirken würde, eine Grösse zweiter Ordnung und kann mithin vernachlässigt werden. Daraus folgt, dass die Flüssigkeit, welche wir an der Oberseite von V hinzugefügt haben, auf die Teilchen B in dem Raume $abcd$ eine ebenso grosse Anziehung ausübt, wie die Flüssigkeit unterhalb V, d. h. eine Anziehung Z.

c) Ebenso gross ist dann auch die Anziehung zwischen einer Flüssigkeitsmenge, welche den Raum $abef$ einnimmt, und allen unterhalb V liegenden Teilchen des gelösten Körpers.

d) Stellt man sich zuerst die soeben genannte Flüssigkeitsmasse im Cylinder $abef$ vor und ändert man dann ihre Dichtigkeit im Verhältnisse $n:1$, so nimmt die Anziehung, welche der Inhalt des Cylinders von den Teilchen B erleidet, im gleichen Verhältnisse ab. Giebt also n an, wie viel mal das spezifische Volumen des Lösungsmittels in dem spezifischen Volumen des Dampfes enthalten ist, so wird:

$$z = \frac{Z}{n},$$

d. h. wenn man die Gleichungen (4) und (5) berücksichtigt,

$$\pi_0 - \pi = \frac{K}{n}.$$

Diese Gleichung enthält aber den Satz, den wir zu Anfang dieses Abschnittes in Worten ausgedrückt haben. Zu bemerken ist noch, dass wir oben die Dampfmasse im Cylinder $a\ b\ e\ f$ als homogen betrachtet haben, was strenge genommen der Wirklichkeit nicht entspricht. Es entsteht indes daraus kein Fehler, denn wenn die Konzentration unendlich klein ist, ist das auch die Variation der Dichtigkeit im Cylinder, und würde die Berücksichtigung derselben bei Berechnung der von einer unendlich kleinen Stoffmenge ausgeübten Anziehung auf Grössen zweiter Ordnung führen. Wenn schliesslich in unserem Satze von dem spezifischen Volumen des gesättigten Dampfes die Rede ist, darf man darunter nach Belieben den Dampf verstehen, der mit dem reinen Lösungsmittel, oder den Dampf, der mit der Lösung in Berührung ist.

§ 15. Die gegebene Erklärung lässt sich in folgender Weise zusammenfassen. Obgleich die nächste Ursache der Dampfspannungserniedrigung in der Attraktion zwischen den Molekülen A und B zu suchen ist, hängt es von der Molekularbewegung des gelösten Stoffes ab, inwieweit die Anziehung wirksam ist. Diese Bewegung, oder genauer gesagt der davon abhängige kinetische Druck, bestimmt nämlich, welche Quantität des gelösten Stoffes in der Grenzschicht zurückbleibt und also Einfluss auf die Dampfmoleküle haben kann. Während die Attraktion den fremden Körper aus der Schicht zu entfernen strebt, treibt die Molekularbewegung ihn in dieselbe hinein. Könnte man, ohne an der Anziehung etwas zu ändern, die Molekularbewegung steigern, so würde die Zahl der Moleküle B in der Grenzschicht wachsen; eine stärkere Anziehung des Dampfes und eine grössere Dampfspannungserniedrigung würden die Folgen sein. Thatsächlich liegt ein derartiger Fall

vor bei Salzen, deren Moleküle dissociiert werden; die Zerspaltung der Moleküle erhöht nämlich den kinetischen Druck, während man sich vorstellen kann (was übrigens nicht nötig ist), dass die gebildeten Teilmoleküle zusammen von dem Lösungsmittel ebenso stark angezogen werden wie die Teilchen, aus welchen sie entstanden sind.

III. Der Gefrierpunkt verdünnter Lösungen.

§ 16. Versucht man in ähnlicher Weise, wie wir die Dampfspannung behandelt haben, sich Rechenschaft zu geben von dem Gesetz der Gefrierpunktsänderungen, so stösst man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Woher es rührt, dass bei der Erstarrung vieler Lösungen der gelöste Stoff von dem festen Körper ausgeschlossen bleibt — und gerade auf diese Fälle bezieht sich das Gesetz — scheint schwer zu sagen; wenigstens ist es mir nicht gelungen, mir bei Flüssigkeiten, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, eine so einfache Vorstellung zu bilden, dass die Erscheinungen der Rechnung zugänglich würden. Nur bei wässerigen Lösungen ist eine Erklärung möglich, welche sich an die im vorhergehenden Abschnitte mitgeteilte anschliesst. Ich erlaube mir, dieselbe hier kurz anzudeuten, ohne damit behaupten zu wollen, die in Wirklichkeit stattfindenden Vorgänge zu beschreiben.

Es möge sich oberhalb der Ebene V in der Figur Eis, unterhalb derselben eine wässerige Lösung eines Körpers B befinden, und es werde wieder die Voraussetzung des § 8 eingeführt und demgemäss die Grenze zwischen den beiden Aggregatzuständen als vollkommen scharf betrachtet. Ein Molekül B in der Grenzschicht (V, V') wird jetzt nicht nur von der Flüssigkeit, sondern auch in entgegengesetzter Richtung vom Eise angezogen. Ist die erste Anziehung φ, so würde auch eine den Raum über V einnehmende Wassermasse eine Kraft φ ausüben; setzen wir weiter die von Wasser und Eis ausgehenden Anziehungen den Dichtigkeiten proportional, so ist die Wirkung zwischen der Eismasse und dem betrachteten Molekül $\frac{v}{V}\varphi$, wo v das spezifische Volumen des Wassers und V das spezifische Volumen des Eises ist. Die Anziehung durch das Wasser hat also den grössten Wert und es werden die Moleküle B in der Grenzschicht noch immer nach unten gezogen. Die Konzentration nimmt wieder nach der Ebene V hin ab, und wenn man annimmt, dass die Differenz der beiden Attraktionen hinreicht, um die Konzentration an der Ebene selbst auf einen unmerklichen Wert zu bringen, ist die Thatsache erklärt, dass aus der Lösung nur reines Eis entsteht.

Ist nun Z die resultierende Kraft, womit das Eis die im Cylinder $abcd$ zurückbleibenden Moleküle B anzieht, so ist $\frac{V}{v} Z$ die von dem Wasser ausgeübte Anziehung und die Gleichung (4) ist zu ersetzen durch

$$\left(\frac{V}{v} - 1\right) Z = K. \tag{6}$$

§ 17. Zwischen dem Eise und der Lösung bestehen zweierlei Kräfte. Erstens setzen sich alle Wirkungen zwischen dem Eise und der äussersten Flüssigkeitsschicht, welche aus reinem Wasser besteht, zu einem Druck zusammen, der für die Flächeneinheit p_0 heissen möge. Zweitens besteht noch die Anziehung Z zwischen dem Eise und den Molekülen B. Wir vereinigen beide Kräfte zu einer einzigen

$$p = p_0 - Z$$

und bemerken, dass, was man ohne weiteres den Druck in der Lösung nennt, eben diese Kraft p ist, da wir unter dem Druck einer Flüssigkeit die Kraft verstehen, welche sie im ganzen auf die Flächeneinheit eines sie begrenzenden Körpers, etwa unseres Stückes Eis, ausübt.

Ist nun der Druck p gegeben und fragt man nach dem Gefrierpunkte der Lösung bei diesem Drucke, d. h. nach der Temperatur T', bei welcher dieselbe mit Eis im Gleichgewicht sein kann, so hat man nur zu beachten, dass das Eis eigentlich unter dem Drucke $p + Z$ mit reinem Wasser in Berührung steht. Der gesuchte Gefrierpunkt ist also der Gefrierpunkt des Wassers bei dem Drucke $p + Z$, und demnach niedriger als der Gefrierpunkt T des Wassers unter dem Drucke p.

Ich benutze jetzt für das Wasser die bekannte Beziehung

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{r}{T(V - v)},$$

— wo unter T die absolute Temperatur und unter r die in Arbeitseinheiten ausgedrückte Schmelzungswärme zu verstehen ist — und leite aus derselben ab

$$\frac{Z}{T' - T} = -\frac{r}{T(V - v)}.$$

Substituiert man hierin den Wert von Z aus (6), so ergiebt sich:

$$T - T' = \frac{KTv}{r},$$

und dieses ist in der That die Formel, welche die Beobachtungen wiedergiebt.

IV. Druckdifferenzen bei semipermeabeln Wänden.

§ 18. Aus der mechanischen Wärmetheorie folgt, dass jedesmal, wenn eine Lösung durch eine semipermeabele Wand von dem reinen Lösungsmittel getrennt ist, eine Druckdifferenz besteht, welche unabhängig ist von den speziellen Eigenschaften der Wand. Durch welche Bewegungen und Kräfte diese Differenz zu stande kommt, und in welcher Weise an der einen Seite die Flüssigkeit und der gelöste Körper an der Gesamtwirkung beteiligt sind, das lässt sich im allgemeinen nicht sagen, da die Undurchdringbarkeit der Wand für die Moleküle einer bestimmten Art sehr verschiedene Ursachen haben kann. Für jeden einzelnen Fall müssten die Erscheinungen analysiert werden, und hierzu sind sie wohl meistens zu kompliziert. Auf Grund der thermodynamischen Sätze lässt sich aber behaupten, dass, sobald eine Hypothese gefunden ist, welche die Semipermeabilität zu erklären vermag, dieselbe, folgerichtig durchgeführt, auch von der Druckdifferenz Rechenschaft geben wird.

Zur Erläuterung mögen hier zwei einfache Fälle behandelt werden, deren erster ein ganz idealer ist, während der zweite sich an die Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte anschliesst.

§ 19. Es sei die Wand eine mathematische Ebene, welche so durchlöchert ist, dass sie jedes ankommende Flüssigkeitsmolekül durchlässt, aber jedes Molekül *B* zurückwirft, wobei wir annehmen wollen, dass die Wand auf diese Teilchen nur beim Stoss und nicht auch in einiger Entfernung wirkt. Da die Flüssigkeitsmoleküle nie mit der Wand in Berührung kommen, üben sie auch auf dieselbe keinen Druck aus; dagegen resultiert aus den Stössen der Moleküle *B* ein Druck an der einen Seite, welcher, wie man leicht findet, dem kinetischen Drucke der gelösten Substanz gleichkommt. Und zwar kommt dabei der kinetische Druck in Betracht, wie er der Konzentration im Inneren entspricht. Die Moleküle *B* sind nämlich, da die Wand keine Dicke hat, immer rings von der Flüssigkeit umgeben. Sie werden also von dieser weder nach der einen noch nach der anderen Seite gezogen und sind somit bis hart an die Wand frei in ihren Bewegungen. Demzufolge ist die Konzentration an der Wand ebenso gross wie im Inneren der Lösung.

§ 20. Die Wand sei zweitens eine feste Scheibe, an der Seite, wo sich die Lösung befindet, begrenzt durch die Ebene *V* in unserer Figur, an der anderen Seite durch eine Ebene, welche jedenfalls nicht niedriger als *V″* liegt. Um die Flüssigkeit durchzulassen mögen sich

in der Wand sehr feine Kanäle befinden, deren gesamtes Volumen nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil des ganzen Volumens ausmacht. Die Substanz der Wand soll den gelösten Körper nicht anziehen und auf die Flüssigkeitsteilchen nur in Entfernungen wirken, welche gegen ac sehr klein sind. Dieser Voraussetzung und der § 8 eingeführten zufolge hat die Flüssigkeit bis in unmittelbarer Nähe der Wand ihre gewöhnliche Dichtigkeit. Dagegen wird der gelöste Körper in der Grenzschicht (V, V') nicht in gleicher Menge vorkommen, wie im Innern. Da ein Molekül desselben nur von der Flüssigkeit unterhalb V angezogen wird — die Flüssigkeit an der anderen Seite der Wand ist zu weit entfernt und von der Flüssigkeit in den Poren darf man absehen — werden sich die Moleküle B in der Schicht (V, V') gerade so verteilen, wie in dem im zweiten Abschnitte betrachteten Fall. Ich nehme wieder an, dass die Konzentration an der Ebene V unmerkbar klein ist und erkläre somit die Undurchdringbarkeit der Wand für die Teilchen B aus dem Umstande, dass dieselben, von der Flüssigkeit zurückgezogen, die Wand nicht erreichen können. Im Gleichgewichtszustande gilt nun wieder die Gleichung (4); die darin vorkommende Grösse Z ist auch die Anziehung, welche zwischen dem gelösten Körper und einer den Cylinder $abef$ füllenden Flüssigkeitsmasse bestehen würde. (§ 14.)

§ 21. Die in der Schicht (V, V') liegenden Moleküle B ziehen die Flüssigkeit in den Poren so lange nach der Seite, wo sich die Lösung befindet, bis der Druck in der an V liegenden Schicht des Lösungsmittels den Druck an der entgegengesetzten Seite der Wand um einen bestimmten Betrag übertrifft. Diese Differenz ist jetzt der osmotische Druck.

Wenn die Kanäle in der Wand so weit sind, dass man auf die in denselben enthaltene Flüssigkeit die Gesetze der Hydrostatik anwenden kann, lässt sich die durch beliebige normal zur Wand gerichtete Kräfte hervorgebrachte Druckdifferenz leicht angeben. Man denke sich nämlich aus der Wand ein Loch geschnitten von der Gestalt eines geraden Cylinders, dessen Grundfläche in der Ebene V liegt und die Grösse 1 hat. Die Kraft, welche auf eine dieses Loch füllende Flüssigkeitsmasse wirken würde, giebt uns die gesuchte Druckdifferenz. Ich werde diesen Satz auch im gegenwärtigen Fall anwenden, obgleich die Kanäle jetzt vielleicht so enge sind, dass sie nur wenige Moleküle enthalten können[1]). Der osmotische Druck ergiebt sich dann ebenso gross wie die

[1]) Dass man zu dieser Anwendung berechtigt ist, folgt aus dem mit dem zweiten Gesetze der Thermodynamik zusammenhängenden Satze, dass ein Molekülsystem unter der Wirkung von äusseren Kräften, für welche ein Potential exi-

Anziehung zwischen den Teilchen *B* und der soeben genannten Flüssigkeitsmasse. Hat die Wand gerade die Dicke *ae*, so kann man für das erwähnte Loch den Cylinder *abef* nehmen, und ob die Wand noch dicker ist, ändert nichts an der Sache, da *ae* die grösste Entfernung ist, auf welche sich die Anziehung erstreckt. In jedem Fall findet man aus dem am Schluss des letzten Paragraphen gesagten für den osmotischen Druck den Wert *K*. Er wird also wieder durch die Intensität der Molekularbewegung bestimmt, obgleich nach der jetzt gemachten Voraussetzung die nächste Ursache in den anziehenden Kräften liegt.

Während ich diesen Aufsatz niederschrieb, kam mir die jüngst erschienene Abhandlung des Herrn Boltzmann[1]) zu Gesicht, in welcher versucht wird, ohne beschränkende Voraussetzungen nachzuweisen, dass nach der Molekulartheorie der osmotische Druck dem kinetischen Druck des gelösten Körpers gleich sein muss. Ein Schritt in dem gegebenen Beweise scheint mir jedoch unzureichend begründet zu sein.

Herr Boltzmann leitet zunächst eine Gleichung ab — die Gleichung (7), Seite 478 — welche in meiner Bezeichnungsweise so geschrieben werden kann:

$$S_f + S_d = K,$$

und in welcher S_f und S_d die Kräfte vorstellen, welche die Salzteilchen auf die Flüssigkeit und das Diaphragma ausüben. Es wird dann weiter bemerkt, dass die Flüssigkeit im ganzen weder nach der einen noch nach der anderen Seite getrieben wird. Daraus wird geschlossen, dass die Kraft D_f, welche sie von dem Diaphragma erfährt, den Wert $-S_f$ hat; es wird demzufolge $S_f = F_d$, wenn $F_d = -D_f$ die Kraft ist, welche die Flüssigkeit auf das Diaphragma ausübt, mithin $F_d + S_d = K$, welche Gleichung den zu beweisenden Satz ausdrückt.

Wenn nun aber von der Gesamtheit der Flüssigkeit und von der Gesamtheit der Salzmoleküle die Rede ist, darf man nicht übersehen, dass die Lösung links und das reine Lösungsmittel rechts durch die

---

stiert, einen Gleichgewichtszustand annimmt, wobei jedes Volumenelement als Ganzes betrachtet in Ruhe ist. Man denke sich nämlich durch eine Flüssigkeit (das reine Lösungsmittel), auf welche äussere Kräfte wie die in § 1 genannten wirken, ein horizontales Diaphragma gelegt, das rechts von einem weiten Kanal und links von beliebig feinen Poren durchbohrt ist. Gleichgewicht ist nur möglich, wenn die Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas rechts und links den gleichen Wert hat.

[1]) Diese Zeitschr. 6, 474. 1890.

Stempel begrenzt werden, welche den Cylinder verschliessen. In der Gleichung $S_f + S_d = K$ ist unter S_f die Kraft zu verstehen, welche die Flüssigkeit von dem Salze erfährt, das sich zwischen dem Diaphragma und der „kritischen Ebene“ befindet, und dieses ist nicht die Kraft, welche alle Salzmoleküle zusammengenommen auf die Flüssigkeit ausüben. Zwar ist richtig, was Herr Boltzmann von einem ganz im Innern der Flüssigkeit befindlichen Salzmolekül sagt, aber es werden die Moleküle, welche dem linken Stempel ganz nahe liegen, die Flüssigkeit nach links ziehen.

Wenn man die Gleichgewichtsbedingung für die ganze Flüssigkeitsmasse angeben will, ist ausserdem noch zu beachten, dass auf dieselbe nicht nur das Diaphragma und die Salzmoleküle, sondern auch die beiden Stempel wirken.

Wie Herr Boltzmann mir freundlichst mitteilte, ist es ihm gelungen, die nach obigen Bemerkungen notwendige Ergänzung an seine Betrachtungen anzubringen und mit Zugrundelegung einer gewissen Annahme über die Wirkungsweite und die gegenseitige Entfernung der Salzmoleküle einen Beweis zu finden, allgemeiner als der von mir gegebene und, wie mir scheint, ganz einwurfsfrei.

Über die Beziehung zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und der Konstitution derselben.

Von

Julius Thomsen.

(Zweite Mitteilung.)

Aromatische Verbindungen.

In einer kleinen Abhandlung in dieser Zeitschrift **1**, 369 habe ich dargelegt, dass die Verbrennungswärme bei konstantem Druck der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette und unter der Voraussetzung, dass die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms gleichwertig sind, sich aus der einfachen Formel

$$f.\, C_a H_{2b} = a.\alpha + b.\beta + 580^c \qquad (1)$$

berechnen lässt, in welcher α und β zwei Konstanten bezeichnen, die sich leicht aus den vorliegenden Daten berechnen lassen. Aus meinen Untersuchungen über die gasförmigen Kohlenwasserstoffe abgeleitet, werden die Konstanten

$$\alpha = 106170^c \qquad (2)$$
$$\beta = \ \ 52530^c.$$

Ferner zeigte ich, dass aber die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe mit sogenannten doppelten und dreifachen Bindungen die aus der obigen Formel folgende Wärmemenge weit überschreitet, und zwar um 15465^c für jede im Molekül enthaltene doppelte Bindung und um 43922^c für jede dreifache Bindung. Da nun die doppelte und dreifache Bindung beziehungsweise zwei und drei einfache Bindungen ersetzen, folgt dass

$$2\,v_1 - v_2 = 15465^c \qquad (3)$$
$$3\,v_1 - v_3 = 43922^c,$$

wenn v_1, v_2 und v_3 beziehungsweise den Wärmewert einer einfachen, doppelten und dreifachen Bindung bezeichnen.

Auch habe ich die Bedeutung der beiden Konstanten der obigen Formel (1) gegeben. Es ist nämlich α der Unterschied zwischen der

Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms und dem Wärmewert zweier einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen, während β die Summe der Verbrennungswärme zweier an Kohlenstoffatome gebundener Wasserstoffatome und des Wärmewertes der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome ist. Wird nun die erste Verbrennungswärme, der Kürze halber, mit x bezeichnet (ich habe vorher die Bezeichnung $f.c$ benutzt) und die letzte mit $2y$, dann wird

$$\alpha = x - 2v_1 = 106170^c \qquad (4)$$
$$\beta = 2y + v_1 = 52530^c.$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann für Kohlenwasserstoff mit einfachen Bindungen

$$v_1 = -53085^c + {}^x/_2$$
$$2y = 105616^c - {}^x/_2 \qquad (5)$$
$$f.C_aH_{2b} = a.x + 2b.y - (2a - b)v_1 + 580^c.$$

Wenn in der letzten Formel $\Sigma.v$ anstatt $(2a - b)v$ gesetzt wird, dann ist dieselbe auch auf Kohlenwasserstoffe anwendbar, welche doppelte und dreifache Bindungen enthalten. Alsdann bezeichnet $\Sigma.v$ den Wärmewert sämtlicher Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen; derjenige der doppelten und dreifachen Bindungen folgt aus den Formeln (3).

Um die grossen Zahlen möglichst zu vermeiden, werde ich in dem Reste dieser Abhandlung die grosse Kalorie als Einheit nehmen, und man erhält dann die folgende Formel, welche für sämtliche gasförmige, nur offene Kohlenatomketten enthaltende Kohlenwasserstoffe Geltung hat,

$$f\,C_aH_{2b} = a.x + 2b.y - \Sigma.v + 0{\cdot}58\,K \qquad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} 2y &= 105{\cdot}62 - {}^x/_2 \\ -v_1 &= 53{\cdot}08 - {}^x/_2 \\ -v_2 &= 121{\cdot}63 - x \\ -v_3 &= 203{\cdot}18 - {}^3/_2\,x \end{aligned}\right\} . \qquad (7)$$

Wenn die Werte der Konstanten in dieser Weise ausgedrückt werden, sind sie völlig unabhängig, sowohl von der experimentell gefundenen Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, welche bekanntlich mit dem allotropen Zustande des Kohlenstoffs sich ändert, und ebenfalls von der experimentell gefundenen Verbrennungswärme des Wasserstoffs; denn sie sind nur aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe abgeleitet.

Während die absolute Grösse der Konstanten (7) von x abhängig sind, ist es nicht der Fall mit der aus der Formel (6) berechneten Verbrennungswärme; denn die Formel enthält das Glied $a.x$ und sämtliche übrigen Glieder der Formel geben zusammen $-a.x$, so dass das unbekannte Glied verschwindet; z. B. ist für Dipropargyl

$$f.\,C_6H_6 = 6x + 6y - 3v_1 - 2v_3 + 0{\cdot}58$$

und mit Benutzung der angegebenen Konstanten:

$$f.\,C_6H_6 = \left\{\begin{array}{rl} 6x = & 6x \\ 6y = & -\,^3/_2\,x + 316{\cdot}8 \\ -3v_1 = & -\,^3/_2\,x + 159{\cdot}2 \\ -2v_3 = & -3x \;\; + 406{\cdot}4 \\ 0{\cdot}58 = & \qquad\qquad 0{\cdot}58 \end{array}\right\} = 883{\cdot}0;$$

der experimentell gefundene Wert ist 882·9 (Therm. Unters. **4**, 76).

Schon vorher habe ich dargelegt, dass es nicht möglich ist den Wert von x aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe abzuleiten, es wäre denn, dass man in einigen derselben unbefriedigte Kohlenstoffvalenzen annehmen wollte. Um den Wert desselben bestimmen zu können muss man jedenfalls ungesättigte Verbindungen der Untersuchung unterwerfen. Da nun Kohlenoxyd wohl der am besten als ungesättigte Verbindung charakterisierte Körper ist, hatte ich diesen gewählt, und annehmend, dass die beiden Sauerstoffatome des Kohlenstoffs gleichen Wärmewert zeigen würden, wenn man ihn auf isolierte Kohlenstoffatome bezieht, wird der Wert von x das Doppelte der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei konstantem Volumen oder 135·34 K (l. c. 237). Der Wert ist hypothetisch, aber jedoch sehr wahrscheinlich, wie ich es in einer späteren Mitteilung näher besprechen werde; vorläufig können wir von demselben ganz abstrahieren, weil derselbe ohne Einfluss auf die Resultate der folgenden Untersuchung ist. —

In einer Abhandlung dieser Zeitschrift **5**, 566 ff. hat O. Dieffenbach, indem er die in meiner oben citierten Abhandlung enthaltene Entwickelung rekapituliert, versucht einen anderen Wert von x abzuleiten, was selbstverständlich keine Schwierigkeit darbietet, wenn man eine andere hypothetische Grundlage wählt. Die Untersuchung führt zur Zahl 166·57 und Dieffenbach stützt die Zuverlässigkeit der neuen Zahl auf die Thatsache, dass die mit Hilfe derselben berechnete Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht.

Diese Übereinstimmung bietet aber nicht den entferntesten Beweis für die Zuverlässigkeit seiner Zahl, denn die berechnete Verbrennungswärme des Moleküls ist ganz von dem angenommenen numerischen Werte der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenatoms unabhängig. Man mag dieselbe gleich Null oder 100000 setzen, das Resultat bleibt doch dasselbe. Es geht dieses hinlänglich deutlich aus den sub (6) und (7) gegebenen Formeln hervor.

Wenn man für x dieser Formeln den von Dieffenbach angegebenen Wert 166·57 hineinsetzt, erhält man

	Formel 7	Dieffenbach
$y =$	11·16	11·04
$v_1 =$	30·21	30·30
$v_2 =$	44·94	45·45
$v_3 =$	46·68	45·45;

aber die Verbrennungswärme des Moleküls, welches aus der Formel (6) hervorgeht, wird dadurch durchaus nicht beeinflusst. Kleine Abweichungen entstehen dadurch, dass Dieffenbach seine Zahlen auf Multipla von 15·15 gebracht hat. Es beruht demnach auf einem völligen Irrtum, wenn Dieffenbach Seite 588 hervorhebt, „dass die Theorie sich in der besten Übereinstimmung mit den Resultaten der Experimentaluntersuchungen befindet“, denn die beiden sind in diesem Falle ganz von einander unabhängig.

Schon oben habe ich darauf hingewiesen, dass die mitgeteilten Formeln nur auf solche Kohlenwasserstoffe Anwendung finden, deren Molekül keine geschlossene Ketten von Kohlenatomen enthalten; denn es ist wahrscheinlich, dass für diese eigentümliche Gruppierung der Atome andere Konstanten für den Wärmewert sich herausstellen. Schon die Verbrennungswärme des Trimethylens lässt einen solchen Einfluss erkennen, denn sie ist beträchtlich grösser, als es die Formel (6) verlangt, wenn die unter (7) angegebenen Werte der Konstanten benutzt werden.

Das Trimethylen, C_3H_6, enthält der allgemeinen Annahme zufolge seine 3 Kohlenstoffatome in geschlossener Kette durch 3 Bindungen verknüpft, während das demselben isomere Propylen die 3 Kohlenstoffatome in offener Kette mit 2 Bindungen, eine einfache und eine doppelte. Die obige Formel giebt für Propylen, $CH_3 . CH : CH_2$,

$$f. C_3H_6 = 3x + 6y - v_1 - v_2 = 492{\cdot}2\,K,$$

während dieselbe meinen Untersuchungen zufolge gleich 492·7 K gefunden ist (Therm. Unters. **4**, 65).

Unter der Voraussetzung, dass das Trimethylen 3 einfache Bindungen enthalte, müsste die Verbrennungswärme

$$3x + 6y - 3v = 476{\cdot}0$$

sein, während der Versuch (l. c. S. 66) den bedeutend höheren Wert 499·4 gegeben hat. Der den 3 Bindungen des Trimethylens entsprechende Wärmewert lässt sich aus der Formel (6)

$$499{\cdot}4 = 3x + 6y - \Sigma v + 0{\cdot}58$$

berechnen, und, da $6y = 316{\cdot}86 - {}^3/_2\, x$, wird

$$\Sigma v = -182{\cdot}0 + {}^3/_2\, x.$$

Nun ist aber der Wärmewert einer doppelten Bindung nach (7) gleich $-121{\cdot}63 + x$, und demnach wird

$$\Sigma v = {}^3/_2\, v_2 = -182{\cdot}4 + {}^3/_2\, x,$$

d. h. jede der drei Bindungen des Propylens entspricht demnach einer halben doppelten Bindung. Die Verbrennungswärme des Trimethylens, C_3H_6, wird demnach genau das anderthalbfache derjenigen des Äthylens, C_2H_4; für dieses habe ich bei konstantem Volumen

$$333{\cdot}35 - 0{\cdot}58 = 332{\cdot}77$$

gefunden, und für Trimethylen

$$499{\cdot}4 - 0{\cdot}58 = {}^3/_2 \,.\, 332{\cdot}55.$$

Daraus dürfte man wohl den Schluss ziehen, dass die sogenannte doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen thatsächlich aus zwei Bindungen zusammengesetzt ist, von welchen jede den Wert

$${}^1/_2\, v_2 = -60{\cdot}81 + {}^1/_2\, x$$

besitzt; d. h. um $7{\cdot}73\,K$ geringer als derjenige der einfachen Bindung, welche den Wert

$$v_1 = -53{\cdot}08 + {}^1/_2\, x$$

besitzt. In diesem Falle würde völlige Übereinstimmung zwischen dem Trimethylen und den anderen Kohlenwasserstoffen mit schwachen, leicht löslichen Bindungen, sich herausstellen. Fernere genaue Untersuchungen über die Verbrennungswärme anderer Polymethylene möchten über die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme Aufschluss geben können.

Als ich meine oben besprochene Abhandlung (diese Zeitschrift **1**,) publizierte, war es meine Absicht, die dortige Untersuchung auch auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe auszudehnen; das vorhandene Material auf diesem Gebiete war aber damals so gering, dass ich darauf verzichtete. Das Material ist nun später, besonders durch die Untersuchungen Stohmanns, bedeutend erweitert worden, so dass jetzt eine theoretische Untersuchung über die Beziehung zwischen der Verbrennungswärme der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Konstitution ermöglicht worden ist, und ich werde jetzt versuchen eine solche Untersuchung durchzuführen. Freilich beziehen sich die Unter-

suchungen Stohmanns fast ausschliesslich auf die Verbrennungswärme flüssiger und fester Verbindungen, und eine direkte Vergleichung ist deshalb nicht möglich; da aber die Dampfwärme sowie die Schmelzwärme der Verbindungen nur eine geringe Grösse gegen diejenige der Verbrennungswärme ist, und da sich jene wohl auch gesetzmässig mit der Zusammensetzung die Verbindung ändern, darf man wohl hoffen hier ähnliche einfache Verhältnisse wie bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen vorzufinden, selbstverständlich mit geänderten Konstanten.

Die Verbrennungswärmen der festen oder flüssigen Verbindungen müssen alsdann durch die Formel

$$f.C_aH_{2b} = a.x + 2b.y - \Sigma.v \qquad (8)$$

ihren Ausdruck finden, denn das letzte Glied 0·58 der Formel (6) verschwindet für nicht gasförmige Körper.

Bekanntlich giebt $x + 2y$ den Unterschied in der Verbrennungswärme zweier aufeinander folgenden Glieder einer homologen Reihe von Verbindungen, entspricht demnach einer Vermehrung des Molekuls mit CH_2. Für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenatomkette ist diese Grösse nach (7) 158·7, wird aber für feste und flüssige Körper beträchtlich geringer, etwa 155. Dass dieser Unterschied wesentlich daraus entspringt, dass die Bindung der Kohlenatome der flüssigen und festen Körper einen höheren Wert hat als diejenige des gasförmigen, unterliegt wohl keinem Zweifel; aber über die absolute Grösse derselben lässt sich von vornherein nicht entscheiden; es wäre dazu wenigstens die Kenntnis der Verbrennungswärme des Methans im festen oder flüssigen Zustande notwendig, denn dieser würde der Wert $x + 4y$ entsprechen, während jener $x + 2y - v$ entspricht; aus den beiden Werten liesse sich dann y und v durch x ausdrücken.

Obgleich die Verbrennungswärme des festen oder flüssigen Methans unbekannt ist, lässt sie sich doch auf verschiedenem Wege annähernd berechnen, so dass die Aufgabe löslich wird. Zu diesem Zwecke werden wir erst die Verbrennungswärme der fünf Verbindungen: Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen in ihrem Zusammenhange mit der Konstitution derselben näher untersuchen.

Nach den Untersuchungen Stohmanns, deren Resultate schematisch in dieser Zeitschrift **6**, 336 ff. gegeben sind, folgen für die Verbrennungswärme der fünf Körper im krystallisierten Zustande folgende Werte:

Benzol	C_6H_6	777·3
Naphtalin	$C_{10}H_8$	1232·4
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	1694·3

Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	1693·5
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	2140·3.

Wegen der Gleichheit der Verbrennungswärme des Anthracens und Phenanthrens darf man wohl annehmen, dass diese beiden Verbindungen nur Stellungsisomere sind, und demnach für unsere Betrachtungen als gleiche Komponenten enthaltende Körper zu betrachten sind; wir werden folglich den Mittelwert 1693·9 benutzen.

Die molekulare Zusammensetzung dieser Verbindungen wächst von Glied zu Glied um C_4H_2; man könnte demnach erwarten, dass die Verbrennungswärme einen ähnlichen konstanten Unterschied darbieten würde; indessen ist das nicht der Fall, denn es ist

		Unterschied
C_6H_6	777·3	
		455·1
$C_{10}H_8$	1232·4	
		461·5
$C_{14}H_{10}$	1693·9	
		446·4
$C_{18}H_{12}$	2140·3	

Da nun der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Chrysens und des Benzols 1363·0 oder 3·454·3 beträgt, d. h. das dreifache derjenigen zwischen Naphtalin und Benzol, sind folglich diese drei Körper als direkte vergleichbare Körper anzusehen, ähnlich wie die Glieder einer homologen Gruppe. Nach den angegebenen Zahlen gehört aber Anthracen (und Phenanthren) nicht zu derselben Gruppe als jene drei Körper. Es wäre denn, dass die Verbrennungswärme des Anthracen um 7·6 Einheiten zu hoch gefunden sei. Obgleich dieser Unterschied nur $^1/_2$ % der Verbrennungswärme beträgt, darf man doch nicht hier den Unterschied als ein Resultat einer mangelhaften Messung annehmen, denn die Übereinstimmung zwischen der Verbrennungswärme des Anthracens und des Phenanthrens widerspricht einer solchen Annahme.

Die Genauigkeit der angegebenen Zahlenwerte vorausgesetzt, folgt alsdann, dass die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen dieser fünf Verbindungen nicht alle denselben Wert haben, denn wäre dieses der Fall, müsste sich auch eine konstante Differenz herausstellen. Das Maximum der Anzahl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen einer Verbindung C_aH_{2b} ist bekanntlich $2a-b$, oder für die besprochenen vier Verbindungen bezugsweise 9, 16, 23 und 30, wenn nur einfache Bindungen vorhanden sind, und folglich müsste der Unterschied von einem Glied zum anderen sieben betragen, d. h. gleich gross sein. Wir müssen deshalb eine Lösung des Problems unter der Voraussetzung, dass alle Bindungen nur sogenannte einfache seien, als unlöslich erklären.

Auch die numerische Grösse der Verbrennungswärme widerspricht der Annahme von ausschliesslich einfachen Bindungen. In diesem Falle wäre nämlich die Verbrennungswärme durch folgende Gleichungen gegeben:

$$f \cdot C_6H_6 = 6x + 6y - 9v$$
$$f \cdot C_{10}H_8 = 10x + 8y - 16v$$
$$f \cdot C_{14}H_{10} = 14x + 10y - 23v.$$

Die beiden ersten Gleichungen geben

$$x + 4y = 224 \cdot 2,$$

die erste und die dritte

$$x + 4y = 219 \cdot 4.$$

Nun ist aber $x + 4y$ die Verbrennungswärme der Verbindung CH_4 im festen Zustande, während für diejenige des gasförmigen Methans nur 211·8 gefunden ist (Therm. Untersuch. **4**, 48); folglich ist der berechnete Wert beträchtlich höher als derjenige der gasförmigen Verbindung, bezugsweise um 11·4 und 7·6 Einheiten, während derselbe wenigstens um einige Einheiten geringer als 211·8 sich herausstellen müsste. Man muss folglich verschiedenartige Bindungen in den fraglichen Kohlenwasserstoffen annehmen.

Für die fernere Berechnung ist nun darauf zu achten, dass die vorliegenden Verbrennungswärmen der vier Körper nur drei Gleichungen geben können, denn Benzol, Naphtalin und Chrysen bilden eine gewissermassen homologe Gruppe, deren Verbrennungswärme durch zwei Konstanten ausgedrückt ist, nämlich diejenige des ersten Gliedes und des konstanten Unterschiedes. Für den letzten findet man 454·5, und alsdann werden die Verbrennungswärmen

		Versuch
$B = C_6H_6$	777·3	
$N = C_{10}H_8$	1231·8	+0·6
$A = C_{14}H_{10}$	1693·9	
$C = C_{18}H_{12}$	2140·8	−0·5

von welchen nur die drei ersten Anwendung finden, denn

$$C = B + 3(N - B).$$

Wenn zweierlei Bindungen vorhanden sind, enthält die Formel (8)

$$fC_aH_{2b} = a.x + 2b.y - \Sigma v$$

ausser der Konstante x, welche unberücksichtigt bleibt, drei Konstanten, nämlich y, v_1 und v_2, zu deren Bestimmung nur drei Gleichungen vorliegen, so dass die Genauigkeit der abzuleitenden Werte stark von der

Genauigkeit der experimentellen Daten abhängig ist; jedoch lassen sie sich durch andere Daten bestätigen.

Die drei vorliegenden Gleichungen sind nun

$$B = 777{\cdot}3 = 6x + 6y - \Sigma v$$
$$N = 1231{\cdot}8 = 10x + 8y - \Sigma' v$$
$$A = 1693{\cdot}9 = 14x + 10y - \Sigma'' v.$$

Wenn im Benzol doppelte Bindungen angenommen werden, kann deren Zahl nicht geringer und auch nicht grösser als drei sein. Dagegen ist die Anzahl der doppelten Bindungen in den beiden andern Körpern weniger fest bestimmt, und man wird deshalb genötigt durch die besprochenen Formeln die verschiedenen Möglichkeiten zu untersuchen. Von den vielen möglichen Kombinationen habe ich nur eine gefunden, die zulässige Resultate liefert, d. h. dass die für y und v abgeleiteten Werte der Wahrscheinlichkeit entsprechen, besonders darf, wie schon oben besprochen, der Wert $x + 4y$ nicht die Verbrennungswärme des gasförmigen Methans erreichen.

Die einzige Kombination, welche diese Forderung erfüllt, erhält man, wenn man dem Benzol drei, dem Naphtalin vier und dem Anthracen sechs doppelte Bindungen beilegt; alsdann werden die entsprechenden Gleichungen

$$B = 777{\cdot}3 = 6x + 6y - 3v_1 - 3v_2$$
$$N = 1231{\cdot}8 = 10x + 8y - 8v_1 - 4v_2$$
$$A = 1693{\cdot}9 = 14x + 10y - 11v_1 - 6v_2,$$

welche für die Berechnung in die folgende einfachere Form gebracht werden können:

$$\begin{aligned} {}^1/_3 B &= 259{\cdot}1 = 2x + 2y - v_1 - v_2 \\ N - B &= 454{\cdot}5 = 4x + 2y - 5v_1 - v_2 \\ A - 2B &= 139{\cdot}3 = 2x - 2y - 5v_1. \end{aligned} \tag{9}$$

Aus denselben folgt dann

$$\begin{aligned} 2y &= 104{\cdot}95 - {}^1/_2 x \\ -v_1 &= 48{\cdot}85 - {}^1/_2 x \\ -v_2 &= 105{\cdot}30 - x, \end{aligned} \tag{10}$$

und folglich wird die Verbrennungswärme des Methans im hypothetischen festen Zustande

$$f{\cdot}CH_4 = x + 4y = 209{\cdot}9,$$

während diejenige des gasförmigen Körpers $211{\cdot}9$ beträgt.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben sub (7) für die Verbrennungswärme der gasförmigen Körper gefundenen zeigt, dass,

während die Konstante für y, d. h. für den Einfluss des Wasserstoffs auf die Verbrennungswärme, sich nur wenig geändert hat, dagegen diejenige der Bindungen zwischen den Kohlenwasserstoffen beträchtlich grösser wird als in den gasförmigen Körpern, was schon vorauszusehen war. Aber auch das gegenseitige Verhältnis der einfachen und doppelten Bindungen wird hier in den aromatischen Kohlenwasserstoffen ein anderes, als in denjenigen mit offenen Kohlenatomketten; denn für diese fanden wir oben

$$2v_1 - v_2 = 15 \cdot 46,$$

für die aromatischen Verbindungen wird sie dagegen

$$2v_1 - v_2 = 7 \cdot 6.$$

Die doppelte Bindung ist demnach in den aromatischen Kohlenwasserstoffen eine relativ weit festere als in der Gruppe der Olefine; wir werden unten dieses Resultat näher besprechen. —

Schon oben habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass zur Berechnung der drei Konstanten y, v_1 und v_2 nur drei Gleichungen vorhanden sind, und dass demzufolge die berechneten Werte ganz von der Genauigkeit der vorliegenden experimentellen Daten abhängig sind. Es wird demnach wünschenswert, bevor wir eine fernere Benutzung derselben versuchen, auf anderem Wege eine Bestätigung bezüglich der Genauigkeit der erreichten Zahlenwerte zu suchen.

Zu diesem Zwecke können wir die experimentellen Daten, welche Stohmann bezüglich der Verbrennungswärme der phenyl-substituierten Methane ermittelt hat, benutzen. Drei solcher Messungen sind in den Publikationen Stohmanns enthalten, nämlich diejenigen über Toluol, Diphenylmethan und Triphenylmethan. Die beiden letzten Körper sind als krystallinische Verbindungen, das Toluol dagegen nur als flüssiger Körper untersucht, und die für den letzten Körper gefundene Verbrennungswärme, 933·8, ist nicht unmittelbar anzuwenden. Die Schmelzwärme des Toluols kann aber ohne merklichen Fehler gleich derjenigen des Benzols gesetzt werden, und da diese 2·2 Einheiten beträgt, würde die Verbrennungswärme des Toluols als krystallisierter Körper 931·6 Einheiten ausmachen. Für die beiden anderen Körper fand Stohmann bezugsweise 1655·7 und 2380·4. Diese drei Körper entstehen durch Substitution von C_6H_5 anstatt H im Methan, und ihre Zusammensetzung ist demnach $CH_4 + n(C_6H_6 - H_2)$. Die Verbrennungswärme wird gleich $f \cdot CH_4 + n(f \cdot C_6H_6 - 2y - v)$, und die Berechnung giebt dann

$$f.\,CH_4 = 4y + x = 207 \cdot 2$$

$$f.\,C_6H_6 - 2y - v = 724 \cdot 4;$$

die experimentell gefundenen und die berechneten Werte der Verbrennungswärme der drei Körper wird

	gefunden	berechnet
Toluol, krystallisiert	931·4	931·6
Diphenylmethan	1655·7	1656·0
Triphenylmethan	2380·4	2380·4

Die Berechnung führt demnach zu einer Verbrennungswärme für Methan als krystallisierter Körper gleich 207·2, während wir oben aus der Verbrennungswärme des Benzols, Naphtalins und Anthracens den Wert 209·9 ableiteten. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, besonders wenn man erwägt, dass eine Abweichung von nur 2 Promille in der Verbrennungswärme des Toluols, d. h. 1·86 Einheiten, schon eine Änderung von 2·5 Einheiten in der Verbrennungswärme des Methans bewirkt.

Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass die zur Berechnung benutzten Werte der Verbrennungswärme der benutzten 8 Körper, Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen, keine grösseren Ungenauigkeiten enthalten.

Wenn man nun den Mittelwert der beiden Bestimmungen bezüglich Methan oder 208·6 als den wahrscheinlichsten Wert annimmt, findet man folgenden Wert für die übrigen Konstanten

$$\begin{aligned} 2y &= 104{\cdot}30 - {}^1\!/_2\, x \\ -v_1 &= 49{\cdot}09 - {}^1\!/_2\, x \\ -v_2 &= 105{\cdot}47 - x \\ f.\, C_6H_6 - 2y - v &= 723{\cdot}7, \end{aligned} \qquad (11)$$

und mit Benutzung dieser Konstanten findet man alsdann als die Verbrennungswärme der besprochenen 8 Körper folgende Werte für den krystallisierten Zustand:

		Komponenten der Verbrennungswärme	Berechnung	Versuch	Unterschied
Benzol	C_6H_6	$6x + 6y - 3v_1 - 3v_2$	776·6	777·3	+ 0·7
Naphtalin	$C_{10}H_8$	$10x + 8y - 8v_1 - 4v_2$	1231·8	1232·4	+ 0·6
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	$14x + 10y - 11v_1 - 6v_2$	1694·3	1693·5	+ 0·8
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	$14x + 10y - 11v_1 - 6v_2$	1694·3	1694·3	0·0
Crysen	$C_{18}H_{12}$	$18x + 12y - 18v_1 - 6v_2$	2142·2	2140·3	— 1·9
Methan	CH_4	$x + 4y$	208·6	—	—
Toluol	C_7H_8	$x + 4y + 723{\cdot}7$	932·3	(931·6)	— 0·7
Diphenylmethan	$C_{13}H_{12}$	$x + 4y + 2.723{\cdot}7$	1656·0	1655·7	— 0·3
Triphenylmethan	$C_{19}H_{16}$	$x + 4y + 3.723{\cdot}7$	2379·7	2380·4	— 0·7

Die Unterschiede zwischen den aus der Konstanten (11) berechneten und der experimentell gefundenen Verbrennungswärme dieser

Körper beträgt weniger als ein Promille derselben, und die Konstanten können folglich als sehr befriedigend angesehen werden. Die für die 3 letzten Körper benutzte Konstante

$$723{\cdot}7 = f.\, C_6 H_6 - 2y - v$$

mit der Verbrennungswärme des Benzols 777·3 verglichen, giebt

$$2y + v = 53{\cdot}6.$$

Da nun $2y$ gleich $104{\cdot}3 - {}^x/_2$ angenommen ist, erhält man

$$v = -50{\cdot}7 + {}^x/_2,$$

welcher Wert von demjenigen der einfachen Bindungen in den 5 erstgenannten Körpern um 1·6 Einheiten verschieden ist. Jedoch ist darauf zu achten, dass der Wert $-49{\cdot}1 + {}^x/_2$ die Grösse der einfachen Bindung im Benzolkern angiebt, während der Wert $-50{\cdot}7 + {}^x/_2$ die Grösse der Bindungen ausserhalb desselben darstellt, und es ist sehr wahrscheinlich, dass zwischen den beiden Grössen ein Unterschied stattfinden muss.

Angenommen nun, dass die Zahlen genau sind, würde der Unterschied zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern in der Gruppe der methylsubstituierten Benzole sich um die Grösse

$$x + 2y - v = 155{\cdot}0$$

unterscheiden. Vergleicht man ferner die Verbrennungswärme solcher Körper, wie sie von Herrn Stohmann gemessen ist, mit derjenigen des Benzols, so findet man zwar den mittleren Unterschied 155·0. Jedoch treten für die einzelnen Glieder nicht geringe Abweichungen sowohl in positiver als negativer Richtung hervor, wie es aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher die flüssigen und festen Verbindungen bezugsweise mit dem flüssigen und dem festen Benzol verglichen sind, hervorgeht.

	Verbrennungswärme		Unterschied		Berechnete Werte		Abweichung von d. experimentellen Resultaten
	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	
C_6H_6	779·5	777·3			779·5	777·3	—
$C_6H_5CH_3$	933·8		154·3		934·5		— 0·7
$C_6H_4(CH_3)_2$	1084·3		2.152·4		1089·5		— 5·2
$C_6H_3(CH_3)_3$	1251·6		3.157·4		1244·5		+ 7·1
$C_6H_2(CH_3)_4$		1393·9		4.154·2	—	1397·3	— 3·4
$C_6H(CH_3)_5$	1554·1		5.154·9		1554·5		— 0·4
$C_6(CH_3)_6$		1712·2		6.155·8	—	1707·3	+ 4·9
$C_6H_4{CH_3 \atop C_3H_7}$	1401·6		4·155·5		1399·5		+ 2·1

Ob diese Abweichungen, welche ganz unregelmässig scheinen und für zwei Glieder der Reihe etwa 5—6 Promille betragen, von Unge-

nauigkeit der experimentellen Resultate herrühren oder einen anderen Ursprung haben, muss bis auf weiteres als unentschieden darstehen.

Auch andere der untersuchten Kohlenwasserstoffe führen zu dem Werte $-v + {}^{x}/_{2} = 50{\cdot}7$. So giebt

Dibenzyl — 2 Benzol $= 1811{\cdot}3 - 1554{\cdot}6 = 256{\cdot}7 = 2x + 2y - 3v$,
woraus dann

$$-v + {}^{x}/_{2} = 50{\cdot}8.$$

Ebenso giebt Heptan, für welchen Luguinine eine Verbrennungswärme von 1137·4 fand

$$f.\,C_7H_{16} = 7x + 16y - 6v,$$

woraus dann

$$-v + {}^{x}/_{2} = 50{\cdot}5$$

hervorgeht. Man darf demnach wohl annehmen, dass Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen ausserhalb des Benzolkerns einem etwas geringeren Wert entsprechen, und zwar ${}^{x}/_{2} - 50{\cdot}6$, als die einfachen Bindungen im Benzolkern, für welchen wir oben ${}^{x}/_{2} - 49{\cdot}09$ fanden. Jedoch bleibt dieses ohne Einfluss auf die Deutung der Konstitution des Benzols und der anderen fundamentalen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung kann nun in der folgenden Weise zusammengestellt werden. Insofern die von Stohmann gemessene Verbrennungswärme für Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen, sowie diejenige der Phenyl-substituierten Methane, nämlich für

Benzol, krystallisiert	777·3
Naphtalin	1232·4
Anthracen	1694·3
Phenanthren	1693·5
Chrysen	2140·3
Toluol, flüssiges	933·8
Diphenylmethan	1655·7
Triphenylmethan	2380·4

hinlängliche Genauigkeit besitzen, führt eine theoretische Vergleichung derselben zu den folgenden Schlüssen:

1. Wenn die Verbrennungswärme der Verbindung C_aH_{2b} durch die Formel

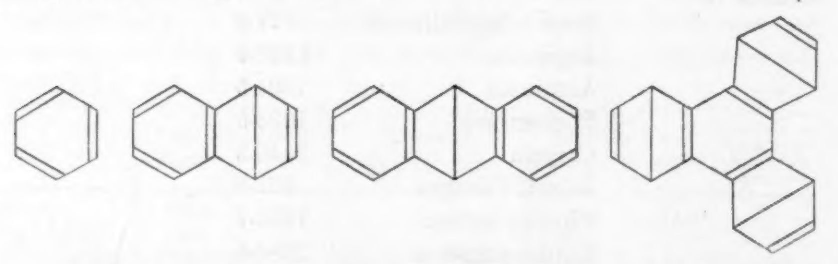
$$f.\,C_aH_{2b} = a.x + 2b.y - \Sigma.v$$

ausgedrückt werden kann, indem x die Verbrennungswärme eines iso-

lierten Kohlenstoffatoms, y diejenige eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms und $\Sigma . v$ den Einfluss sämtlicher Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auf die Verbrennungswärme bezeichnet, so folgt aus den Zahlen der 5 erstgenannten Körper, dass Anthracen und Phenanthren sich nicht unmittelbar der Gruppe Benzol, Naphtalin und Chrysen anschliessen; denn in derselben wächst die Verbrennungswärme mit durchschnittlich 454·5 Einheiten für jede 4 Atome Kohlenstoff, während die Verbrennungswärme von Anthracen und Phenathren um 7·4 Einheiten höher als berechnet sich herausstellt. Diese Beobachtung spricht entschieden gegen die Annahme, dass die Bindungen der Kohlenstoffatome in diesen 4 typischen Kohlenwasserstoffen alle gleichen Wert haben.

2. Eine nähere Untersuchung zeigt, dass alle 4 typischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Bindungen von ungleichem Wert enthalten; denn ausschliesslich einfache Bindungen, selbst nur in einem dieser Körper, führen zu dem unsinnigen Resultate, dass Methan als fester Körper eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme, als wenn derselbe als gasförmig verbrannt wird, besitzen müsse.

3. Wenn man der Einfachheit halber die Bindungen als einfache und doppelte bezeichnet, müssen im Benzol 3 einfache und 3 doppelte Bindungen vorhanden sein, wenn überhaupt ein Unterschied zwischen den Bindungen stattfindet. Die Berechnung ergiebt alsdann, dass im Naphtalin 4, im Anthracen, im Phenanthren und Chrysen 6 doppelte Bindungen vorhanden sind, oder, dass die Konstitution derselben, graphisch dargestellt, die folgende wird:



Naphtalin und Chrysen enthalten demnach jedes einen Benzolkern, Anthracen dagegen 2 solche. Alle können sie aus den Molekülen



entstanden gedacht sein, indem

$$\begin{aligned} \text{Benzol} &= B \\ \text{Naphtalin} &= B + P - C_2H_4 \\ \text{Anthracen} &= 2B + P - 2\,C_2H_4 \\ \text{Chrysen} &= B + 3P - 3\,C_2H_4. \end{aligned}$$

4. Die Grösse der Verbrennungswärme der 4 Kohlenwasserstoffe wird dann

$$\begin{aligned} f.C_6H_6 &= 6x + 6y - 3v_1 - 3v_2 \\ f.C_{10}H_8 &= 10x + 8y - 8v_1 - 4v_2 \\ f.C_{14}H_{10} &= 14x + 10y - 11v_1 - 6v_2 \\ f.C_{18}H_{12} &= 18x + 12y - 18v_1 - 6v_2, \end{aligned}$$

und die zu benutzenden Konstanten sind:

$$\begin{aligned} 2y &= 104{\cdot}30 - 0{\cdot}5\,x \\ -v_1 &= 49{\cdot}09 - 0{\cdot}5\,x \\ -v_2 &= 105{\cdot}47 - x, \end{aligned}$$

Die Konstante x, d. h. die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms, übt, wie oben entwickelt, keinen Einfluss auf den numerischen Wert der berechneten Verbrennungswärme.

5. Eine Vergleichung dieser Werte mit denjenigen, welche für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffatomkette gültig sind, namentlich

$$\begin{aligned} 2y &= 105{\cdot}62 - 0{\cdot}5\,x \\ -v_1 &= 53{\cdot}08 - 0{\cdot}5\,x \\ -v_2 &= 121{\cdot}63 - x, \end{aligned}$$

zeigt erstens, was zu erwarten war, dass die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bei der Bildung fester Körper eine grössere Wärmeentwicklung hervorbringen, als wenn gasförmige Körper gebildet werden. Dann aber auch, dass, während der Wert der einfachen Bindung nur um etwa 4 Einheiten wächst, beträgt die Vermehrung für die doppelte Bindung etwa 16 Einheiten. Wenn die doppelte Bindung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs in zwei einfache übergeführt wird, vermehrt sich die Bildungswärme der Verbindung um

$$2\,v_1 - v_2 = 121{\cdot}63 - 106{\cdot}16 = 15{\cdot}47,$$

während diese Änderung für die aromatischen Kohlenwasserstoffe

$$2\,v_1 - v_2 = 105{\cdot}47 - 98{\cdot}18 = 7{\cdot}29$$

also nur 7·29 Einheiten hervorbringt.

Die doppelten Bindungen der aromatischen Körper sind demnach weit schwieriger zu lösen, als diejenigen der anderen Kohlenwasserstoffe und die Bildung von Additionsprodukten derselben

muss folglich, mit der Erfahrung übereinstimmend, schwieriger bei denselben als bei den Olefinen und dergleichen stattfinden.

Wenn man zur Berechnung der absoluten Grösse der Bindungen den von mir als wahrscheinlich angenommenen Wert

$$x = 135{\cdot}34 \text{ (Therm. Unters. 4, 259)}$$

benutzt, so findet man für die Bindungen der Olefine

$$v_1 = 14{\cdot}59$$
$$v_2 = 13{\cdot}71,$$

für diejenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe dagegen

$$v_1 = 18{\cdot}58$$
$$v_2 = 29{\cdot}87.$$

Während der Wert der einfachen und der doppelten Bindung in den Olefinen angenähert gleich gross ist, für die doppelte etwas geringer als für die einfache, zeigt in den aromatischen Verbindungen die doppelte Bindung einen weit höheren Wert als die einfache. Die doppelten Bindungen sind folglich sehr verschiedener Art in den beiden Gruppen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die doppelte Bindung der aromatischen Körper als eine Summe zweier ungleichstarken Bindungen aufzufassen sein wird, und zwar so, dass die eine derselben an Grösse diejenige der sogenannten einfachen Bindungen gleich komme, alsdann würde z. B. Benzol 9 Bindungen enthalten, von welchen 6 dem Wärmewert

$$v' = -49{\cdot}09 + {}^x/_2$$

und 3 andere dem Wert

$$v^1 = -56{\cdot}38 + {}^x/_2$$

entsprechen würden, und von welchen alsdann die ersten stärkeren Bindungen den peripherischen, die letzteren, um 7·29 Einheiten schwächeren, den centrischen Bindungen entsprechen könnten. Jedenfalls steht aber als unzweifelhaft, dass die Bindungen im Benzol, sowie auch in den anderen typischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, nicht alle gleichen Wert haben können.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, im Dezember 1890.

Über Aräometer und deren Prüfung.

Von
Bernhard Weinstein.

Aräometer sind im Prinzip sehr einfache Instrumente, ihre Handhabung ist bequem und die Genauigkeit, welche sie in der Bestimmung der Dichtigkeit erzielen lassen, bei geeignetem Verfahren verhältnismässig nicht unbedeutend; darum haben dieselben die vielseitigste Anwendung gefunden und dürften kaum in irgend einem chemischen Laboratorium fehlen.

Indessen herrscht in den Skalen der Aräometer nicht die wünschenswerte Einheitlichkeit, es sind fast für jeden besonderen Gebrauch auch Aräometer besonderer Einteilung konstruiert, so dass die Zahl der verschiedenen in der Praxis und Wissenschaft augenblicklich zur Anwendung kommenden Aräometerskalen sehr gross geworden ist. Dieses würde zu keinen Unzuträglichkeiten führen, wenn nur die Konstruktionsprinzipien jedesmal genügend wissenschaftlich festgesetzt wären. Das ist nicht der Fall, es scheint sogar, dass Aräometer, die demselben besondern Zweck dienen sollen, von verschiedenen Verfertigern nach verschiedenen Grundsätzen hergestellt werden. Dazu kommt, dass die durch steigende Nachfrage nach solchen Instrumenten hervorgerufene Konkurrenz, beim Mangel jeder organisierten Kontrole, allmählich der Fabrikation einen Verlust an Genauigkeit in der Ausführung aufgezwungen hat; und so haben die Instrumente, was sie an Billigkeit und Einfachheit gewonnen, an Zuverlässigkeit so stark eingebüsst, dass ihren Angaben in den beteiligten Kreisen mit grossem Misstrauen begegnet werden muss. Um nun einem für die Anwendung so bequemen und für die Wertbestimmung oft so wichtigen Instrument auch die nötige und allseitig gewünschte Zuverlässigkeit zu verleihen, ist die Kaiserliche Normal-Aichungs-Kommission, nachdem dieselbe auf dem verwandten Gebiete der Alkoholometrie die Neuordnung durchgeführt hat, auch der Frage einer amtlichen Prüfung und Beglaubigung der Aräometer näher getreten. Natur-

gemäss kann es sich dabei nicht um eine Beglaubigung aller in Gebrauch befindlichen Skalen handeln, von vornherein müssen alle diejenigen Aräometer ausgeschlossen werden, für welche eine eindeutige wissenschaftliche Grundlage nicht zu gewinnen war, wozu namentlich das leider so weit verbreitete Aräometer nach Beaumé gehört. Da auch in dieser Einschränkung das Gebiet für einen ersten Angriff noch zu gross ist, soll die Prüfung und Beglaubigung zunächst sich nur auf diejenigen Aräometer erstrecken, welche nach Dichtigkeitsgraden geteilt sind. Damit würde schon die weitaus umfassendste Klasse von Aräometern einer amtlichen Prüfung und Sicherung unterzogen sein, und es steht sogar zu hoffen, was im Interesse einer Einheitlichkeit auf dem Gebiete der Wertbestimmung von Flüssigkeiten durch aräometrische Messungen sehr zu wünschen wäre, dass diese wissenschaftlich am leichtesten und genauesten zu behandelnden Aräometer, wenn erst durch die amtliche Prüfung ein Zwang für die richtige Herstellung derselben geschaffen und durch die Beglaubigung ihren Angaben Vertrauen verliehen ist, alle andern Aräometer allmählich verdrängen werden.

Die Methoden zur Prüfung von solchen Aräometern werden im allgemeinen mit denjenigen, welche für die Prüfung von Alkoholometern ausgebildet sind, übereinstimmen. Es wird also die Prüfung mit Hilfe von Normalinstrumenten geschehen, und zwar nach demjenigen Verfahren, welches namentlich im Laufe des letzten Jahrzehntes auf der Normal-Aichungs-Kommission ausgebildet ist. Es gestattet dieses Verfahren die Prüfung mit einer Sicherheit auszuführen, welche die zu verbürgende, praktischen und selbst wissenschaftlichen Anforderungen angepasste Genauigkeit um das zwei- bis dreifache übertrifft.

Die Normalinstrumente werden einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen, aus welcher die Korrektionen, welche ihre Angaben etwa erfordern, mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{100000}$ bis $\frac{1}{1000000}$ des Betrages dieser Angaben selbst sich ergeben.

Es sei gestattet, zunächst einiges zur Theorie des Aräometers überhaupt zu bemerken und dann auf die bei der Untersuchung von Aräometern angewendeten Methoden etwas näher einzugehen und letztere soweit mitzuteilen, dass einerseits ein Urteil über das Mass von Vertrauen, welches ihren Ergebnissen entgegengebracht werden darf, gewonnen werden kann, und andererseits denjenigen der Leser, welche sich selbst aräometrische Instrumente bestimmen wollen, weitläufigere Entwickelungen gespart werden. Die Begründung für die mitzuteilenden Formeln darf umsomehr fortgelassen werden, als dieselbe in einer

eigenen von der Normal-Aichungs-Kommission herausgegebenen Schrift[1]) eingehend dargelegt ist.

Die Theorie aräometrischer Bestimmungen ist ungemein einfach[2]), aus der Gleichsetzung des auf das eingesenkte Aräometer nach unten wirkenden Gewichts der Masse des Aräometers selber und derjenigen des an demselben vermöge der Kapillarattraktion emporgehobenen Flüssigkeitswulstes mit dem Auftrieb der Flüssigkeit und der umgebenden Luft erhält man unter Vernachlässigung der geringen Variationen, welche die Schwerkraft längs des Instruments aufweist,

$$M + m = V_t\, s_t + v_t\, \gamma,$$

woselbst M die Masse des Instruments, m diejenige des an demselben durch Kapillaritätskräfte angehobenen Flüssigkeitswulstes, V_t das Volumen des innerhalb der Flüssigkeit bis zum Spiegel derselben befindlichen, v_t dasjenige des herausragenden Teiles des Aräometers angiebt und s_t und γ die Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeit bezw. Luft bedeuten. Die Grösse m ist proportional der Dichtigkeit, bezeichnet nämlich α den Kapillaritätskoeffizienten der Flüssigkeit (einschliesslich des Kosinus des Randwinkels derselben in Bezug auf die Substanz des Aräometers), U den Umfang des Instruments, so hat man $m = U \alpha s$, somit ist weiterhin

$$M + \alpha\, U s_t = V_t s_t + v_t \gamma.$$

M ist für diejenigen Aräometer, welche wir hier im Sinne haben, konstant. α hängt zunächst von der Natur der Flüssigkeit ab, es kann also ein Aräometer im allgemeinen nicht für mehrere verschiedene, wenn auch gleich dichte Flüssigkeiten abgeglichen werden. Ist nämlich ein Aräometer für eine Flüssigkeit vom Kapillaritätskoeffizienten α bestimmt, und wird dasselbe ohne weitere Korrektion in einer Flüssigkeit vom Kapillaritätskoeffizienten α' verwendet, so begeht man in der Dichtigkeitsbestimmung einen Fehler von der Grösse $s_t \frac{(\alpha' - \alpha)}{V_t} U$; es ist darum vorgeschlagen worden, Aräometer zwar nur für eine bestimmte Flüssigkeit zu prüfen, dieselben aber dadurch allgemein verwendbar zu machen, dass man die infolge der Kapillaritätsabweichung dieser Flüssigkeit von den andern Flüssigkeiten nötigen Korrektionen $s_t \frac{\alpha' - \alpha}{V_t} U$ mit in die

---

[1]) Metronomische Beiträge Nr. 7. Über die Bestimmung von Aräometern. 1890. Berlin bei J. Springer.

[2]) Vgl. insbesondere eine Arbeit von Dr. Fock: „Über die Fehlerquellen bei dem Gebrauch von Aräometern.“ Diese Zeitschr. **2**, 296—305. 1888. Ferner, Weinstein: Physikalische Massbestimmungen **2**, 545.

Reduktionstafeln für Temperatur, welche zum Übergang von der abgelesenen Dichtigkeit auf die wahren Dichtigkeiten dienen, aufnimmt. Indessen hängen diese Korrektionen nicht allein von den Kapillaritätsabweichungen $\alpha' - \alpha$ ab, sondern auch von den Dimensionen der Instrumente, dieselben sind also für verschiedene Instrumente verschieden und könnten streng nur für bestimmte Verhältnisse aufgestellt werden. Das hindert jedoch nicht, solche Flüssigkeiten, welche nur geringe Kapillaritätsabweichungen haben, zusammenzufassen und die etwaigen Abweichungen in den bezeichneten Reduktionstafeln für mittlere Verhältnisse zu berücksichtigen. Erfahrungsmässig kann die Grösse $\frac{U}{V}$ um nahe 50 % schwanken, die Korrektion berechnet für mittlere Verhältnisse, kann demnach für einen gerade vorliegenden, besonders ungünstigen Fall um die Hälfte ihres Betrages unrichtig sein, es dürfen also jedenfalls nur solche Flüssigkeiten zu Gruppen für ein Aräometer vereinigt werden, deren Korrektionen nicht mehr betragen als das Doppelte derjenigen Grösse, welche man mit dem Aräometer noch verbürgt wissen will. In diesem Sinne gedenkt auch die Normal-Aichungs-Kommission zu verfahren, im allgemeinen wird dieselbe Aräometer nur für bestimmte Flüssigkeiten beglaubigen, wo es aber nur angängig ist, auch Flüssigkeiten zu Gruppen vereinigen. In jedem Falle aber sollen auf den Aräometern die Namen der Flüssigkeiten, für welche das betreffende Aräometer dienen soll, deutlich und an hervorragender Stelle verzeichnet sein.

Sodann variiert diese Grösse auch bei einer und derselben Flüssigkeit mit der Temperatur und, wie bekannt, meist so stark, dass diese Variation bei feineren Bestimmungen sehr wohl bemerkt werden kann; es empfiehlt sich darum aräometrische Dichtigkeitsmessungen möglichst in der Nähe der Normaltemperatur des betreffenden Instruments auszuführen; doch dürften Abweichungen bis zu 5° und selbst 10° von dieser Temperatur nur bei Messungen, welche die Dichtigkeit bis auf $\frac{1}{100000}$ ihres Betrages sichern sollen, in Frage kommen.

V_t und v_t hängen ausser von der Temperatur noch von dem Druck der umgebenden Flüssigkeit und Luft ab; wenn aber das Instrument im Glase nicht zu dünn gehalten ist, darf man den Einfluss dieses Druckes vernachlässigen ohne Fehler, welche mehr als die Hälfte eines $\frac{1}{100000}$ der gesuchten Grösse erreichen, befürchten zu müssen. Wegen der Abhängigkeit dieser Grössen von der Temperatur ist man gezwungen für ihre Angaben eine Normaltemperatur einzuführen; bezeichnet man diese mit ν, die Temperatur während der Beobachtung mit t, den

kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Aräometers mit ε und diejenige Dichtigkeit des reinen Wassers oder einer andern Normalflüssigkeit, welche als Mass für die zu bestimmenden Dichtigkeiten gelten soll, mit S und setzt:

$$\frac{s_t}{S}\frac{1+\varepsilon t}{1+\varepsilon v}=\bar{s}_t,\quad \frac{\gamma}{S}\frac{1+\varepsilon t}{1+\varepsilon v}=\bar{\gamma},$$

so wird

$$M+\alpha U s_t=(\bar{V}\bar{s}_t+\bar{v}\bar{\gamma})\,S,$$

woselbst noch $\bar{V}$ und $\bar{v}$ die bezeichneten Volumina bei der Normaltemperatur angeben. $\bar{s}_t$ und $\bar{\gamma}$ heissen bekanntlich die scheinbaren Dichtigkeiten der Flüssigkeit bezw. Luft bei der betreffenden Beobachtungstemperatur.

Gewöhnlich wünscht man übrigens die wahre Dichtigkeit der Flüssigkeit bei einer **bestimmten** Temperatur zu erfahren, für welche das Instrument selbst abgeglichen wird. Man erhält dieselbe durch die Gleichung:

$$s_v=\bar{s}_t\frac{1+\varepsilon v}{1+fv}\frac{1+ft}{1+\varepsilon t}S,$$

woselbst f den kubischen Ausdehnungskoeffizienten der betreffenden Flüssigkeit angiebt. $\bar{s}_t$ ist die an dem Aräometer, dieses als völlig genau gedacht, abgelesene Dichtigkeit. Bekanntlich konstruiert man auf Grund der obigen Formel Tafeln, welche zu jeder abgelesenen Dichtigkeit und Temperatur die wahre Dichtigkeit bei der Normaltemperatur unmittelbar zu entnehmen gestatten. Derartige Reduktionstafeln gedenkt die Normal-Aichungs-Kommission für alle von ihr zu beglaubigenden Aräometer, in ähnlicher Weise wie es bei den Alkoholometern bereits geschehen ist, auszugeben; und zwar, wo es nötig erscheint, auf Grund eigener Untersuchungen über die Ausdehnung der betreffenden Flüssigkeiten.

Endlich zeigt das dem Luftauftrieb Rechnung tragende Grad $v\gamma$, dass ein Aräometer in seinen Angaben auch von dem Luftzustande abhängig ist; mit wachsendem Barometerstand und abfallender Temperatur wird das Aräometer immer höhere Angaben für die Dichtigkeit machen. Es haftet darum dem Aräometer im Grunde auch etwas Lokales an, und ein Aräometer, welches in ebenen Gegenden konstruiert ist, kann streng genommen nicht ohne weiteres in Hochländern Verwendung finden. Die Korrektion für eine Abweichung von derjenigen Dichtigkeit der Luft, innerhalb deren das Aräometer konstruiert oder bestimmt ist, beträgt $\frac{\bar{v}\,\delta\bar{\gamma}}{\bar{V}}$ und ist bereits von Herrn Dr. **Fock** diskutiert. Sie steigt an demselben Orte selbst

in ungünstigen Fällen nicht über 0·00005, ist also bei sehr feinen Instrumenten zwar noch sehr wohl zu bemerken, bleibt aber für die Praxis ohne Bedeutung. Auch die Verschiedenheit der Luftdichtigkeit beim Übergang von Ebenen auf solche Hochländer, wie sie in Deutschland vorkommen, bedingt keine grössere Korrektion.

Für die Untersuchung von Aräometern, die als grundlegende Normale zur Prüfung anderer Instrumente dienen sollen, sind auf der Normal-Aichungs-Kommission zwei von einander gänzlich unabhängige Methoden in Gebrauch. —

Die eine von diesen beiden Methoden stimmt im wesentlichen mit dem allgemein in chemischen Laboratorien bei der direkten Prüfung aräometrischer Skalen angewendeten Verfahren überein. Man senkt das Instrument nacheinander in diejenigen Flüssigkeiten ein, für welche es bestimmt ist, notiert seine Angaben für die Dichtigkeiten und bestimmt zugleich die wirklichen Dichtigkeiten dieser Flüssigkeiten mit Hilfe des Pyknometers oder durch Auswägung eines Schwimmers (zum Beispiel mit Hilfe der sogenannten Mohrschen Wage). Sei das innere Volumen des Pyknometers bezw. das Äussere des Schwimmkörpers bei der Temperatur 0^0 gleich $\mathfrak{V}_0$, der kubische Ausdehnungskoeffizient gleich ε', die Temperatur während der Dichtigkeitsermittelung t', die Masse der vom Pyknometer eingeschlossenen bezw. vom Schwimmkörper verdrängten Flüssigkeit $\mathfrak{M}$, die Temperatur während der aräometrischen Einsenkung und Ablesung t, der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit f, derjenige des Aräometers ε, so haben wir zu der Ablesung $(\bar{s})$ des Aräometers, um dasselbe richtig zu stellen, die Grösse

$$\sigma = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{V}_0\,(1+\varepsilon' t')}\,\frac{1+ft'}{1+ft}\,\frac{1+\varepsilon t}{1+\varepsilon v}\,\frac{1}{S} - (\bar{s}),$$

die wir als Fehler des Instruments an der betreffenden Ablesungsstelle definieren, hinzuzufügen.

Es ist bei dieser Formel von etwaigen Variationen der Luftdichtigkeit sowie von den Veränderungen der Kapillarität mit steigender Temperatur abgesehen. Will man auch diese berücksichtigen, so hat man die Korrektion

$$[U(s)(k(t-v)) + l'q\,\delta\bar{\gamma}]\,\frac{1}{V}$$

nachzutragen. Darin bedeutet U den Umfang der Spindel, k die Abnahme der Kapillaritätskonstante für eine Temperaturerhöhung von je ein Grad, l' die Länge, q den Querschnitt des aus der Flüssigkeit herausragenden Spindelteiles, $\delta\bar{\gamma}$ die Abweichung der während der Prü-

fung herrschenden Luftdichtigkeit von einem bestimmt (sonst willkürlich) festzusetzenden Betrag. Endlich kann auch noch der Fall eintreten, dass man die Prüfung nicht in derjenigen Flüssigkeit vornimmt, für welche das Instrument später angewendet werden soll, sondern in irgend einer anderen gleicher Dichtigkeit. Weicht der Betrag der Kapillaritätskonstante α' dieser Flüssigkeit von dem der anderen α ab, so haben wir die Korrektion in der Erweiterung

$$-\left[U(\bar{s})\left(\alpha'-\alpha-k'(t-\nu)\right)-l'q\,\delta\bar{\gamma}\right]\frac{1}{V}$$

anzuwenden, woselbst k' die Abnahme der Konstante α' der Prüfungsflüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von 1° festsetzt und α' und α die Werte der Konstanten bei der Normaltemperatur angeben.

Bei genaueren Untersuchungen wird man das Aräometer zweimal ablesen, erst vor und dann nach der Dichtigkeitsermittelung, jedenfalls wird t', die mittlere Temperatur für die aräometrischen Ablesungen, sich nur wenig von t zu unterscheiden brauchen; machen wir die Konstante $\mathfrak{V}_0(1+\varepsilon\nu)=\mathfrak{N}$, so können wir hiernach setzen

$$\sigma=\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{N}}-(\bar{s})+\left\{\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{N}}[(f-\varepsilon')t'-(f-\varepsilon)t]-[U(\bar{s})(\alpha'-\alpha-k'(t-\nu))-l'q\,\delta\bar{\gamma}]\frac{1}{V}\right\}.$$

Die in die eckigen Klammern { } gesetzten Glieder stellen kleine Korrektionsgrössen dar, deren Betrag zum Teil von der Einrichtung der Versuche abhängt.

Die Korrektionsglieder $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{N}}[(f-\varepsilon')t'-(f-\varepsilon)t]$ verlangen die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das Pyknometer bezw. den Schwimmkörper, das Aräometer und für die Flüssigkeit. Diese Kenntnis wird man meist nur angenähert besitzen; es empfiehlt sich darum, das Korrektionsglied überhaupt möglichst klein zu halten. Dazu hat man zunächst dafür zu sorgen, dass t' so nahe wie möglich gleich t wird; man erreicht es durch gehörige Gleichmässigkeit in der Beobachtung, grosse Symmetrie in der Ausführung der einzelnen Operationen und dadurch, dass man die Temperatur überhaupt möglichst konstant hält. Sodann thut man gut, das Pyknometer oder den Schwimmkörper aus der nämlichen Substanz herzustellen wie das betreffende Aräometer; es wird dann $f-\varepsilon$ gleich $f-\varepsilon'$, und die Korrektion hängt geradezu von der Differenz der Temperatur der aräometrischen Bestimmung gegen die der Dichtigkeitsmessung ab, die dann so klein gemacht werden kann,

dass man sie überhaupt vernachlässigen oder mit rohen Näherungswerten berechnen darf.

Im zweiten Korrektionsglied ist der erste Teil $\frac{U(\bar{s})(\alpha'-\alpha)}{V}$ durch die Wahl der Flüssigkeit, in welcher der Fehler des Aräometers bestimmt wird, bedingt; ist diese Flüssigkeit die nämliche wie diejenige, für welche das Aräometer an der betreffenden Stelle stets dienen soll, so fällt dieser Teil fort. Aber einerseits empfiehlt es sich bei derartigen Bestimmungen von Aräometern, in solchen Fällen, in welchen die betreffende Flüssigkeit das Aräometer nicht regelmässig genug benetzt, an Stelle desselben eine andere besser benetzende Flüssigkeit zu setzen. So wurden beispielsweise auf der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission bei Gelegenheit der Feststellung ihrer Normale für niedrig prozentige Wasser-Alkoholmischungen, wegen der ungünstigen Benetzungsverhältnisse dieser Mischungen, die Prüfungen nicht in denselben, sondern in gleich dichten Mischungen aus Glycerin und einem Spiritus von 62·5 Gewichtsprozenten ausgeführt. Hier war der grösste Betrag von $\alpha'-\alpha$ gegen 4·2 qmm und die Korrektion $\frac{U(\bar{s})(\alpha'-\alpha)}{V}$ erreichte mehr als 4 Einheiten der vierten Dezimalstelle. Andererseits ermöglicht die Hinzufügung dieses Korrektionsgliedes es auch, ein Aräometer in beliebigen Flüssigkeiten zu benutzen, man hat nur die Kapillaritätskoeffizienten α dieser Flüssigkeiten zu bestimmen, was ja sehr leicht geschieht, und deren Differenz gegen den Kapillaritätskoeffizienten derjenigen Flüssigkeit, für welche das Instrument ursprünglich bestimmt war, in der angegebenen Weise zu berücksichtigen. Man kann das betreffende Korrektionsglied auch in der Form $\frac{U(\bar{s}^2)(\alpha'-\alpha)}{M}$ schreiben, zu seiner Berechnung bedarf es dann nur einer Ausmessung des Umfanges der Spindel und einer Wägung. Der zweite Teil des zweiten Korrektionsgliedes verschwindet, wenn die Versuche gerade bei der Normaltemperatur ausgeführt werden; man wird sich darum von dieser Normaltemperatur so wenig zu entfernen suchen, dass etwaige Unsicherheiten in der Kenntnis der Kapillaritätskonstanten und deren Abhängigkeit von der Temperatur bei der Berechnung dieses Korrektionsteiles möglichst wenig ins Gewicht fallen.

Endlich das dritte Korrektionsglied kann klein genug gemacht werden, wenn man die Bestimmungen vornimmt, während die Luft annähernd die Normaldichtigkeit hat. Da es übrigens gleichgültig ist, welche Luftdichtigkeit als die normale festgesetzt wird, könnte man

auch die bei der Prüfung selbst herrschende als solche gelten lassen. Alsdann fiele allerdings dieses Korrektionsglied fort, man müsste aber die zugehörige Luftdichtigkeit notieren, und das könnte sehr wenig empfehlenswert werden, da man dann statt einer Dichtigkeit für das ganze Aräometer überhaupt unter Umständen für jede untersuchte Stelle am Aräometer eine besondere Dichtigkeit anzumerken hätte.

Die Genauigkeit, welche bei dieser Art von Bestimmungen zu erreichen ist, hängt namentlich ab von der Genauigkeit der aräometrischen Eintauchung und Ablesung. Bei gut benetzenden Flüssigkeiten ist eine Sicherheit von $\frac{1}{10}$ eines Intervalls der Teilung des Instruments mit Leichtigkeit zu erreichen, bei schlecht benetzenden kann die Ungenauigkeit sehr bedeutend werden. Hierüber sei auf eine besondere von der Normal-Aichungs-Kommission herausgegebene Schrift: „Metronomische Beiträge, Nr. 6, Kapillaritätsuntersuchungen" verwiesen. Die Dichtigkeitsermittelungen lassen sich immer, zumal bei Bestimmung mit Hilfe eines Schwimmkörpers, mit mehr als ausreichender Genauigkeit bewerkstelligen.

In der zweiten Methode sieht man von Eintauchungen des Aräometers in Flüssigkeiten und besonderen Dichtigkeitsermittelungen ganz ab. Man bestimmt das Instrument aus seiner Masse und seinen Dimensionen in Verbindung mit der Ermittelung der Kapillaritätskoeffizienten derjenigen Flüssigkeiten, in welchen es Anwendung finden soll.

Sei V das Volumen des ganzen Instruments, v' dasjenige der ganzen Spindel, gerechnet von der ersten Marke der Skala bis zum Ende (dem kuppenförmigen Abschluss) der Spindel, v dasjenige des Spindelstückes von der ersten Marke der Skala bis zu einer andern Marke, für welche man die Abweichung der wirklichen Dichtigkeit $\bar{s}$ von der daselbst angegebenen Dichtigkeit (s) kennen will, dann ist diese Abweichung, der Fehler an der betreffenden Stelle,

$$\sigma = \frac{1}{S}\,\frac{M-(v'-v)\gamma}{V-(v'-v)-\alpha U} - (s).$$

Offenbar kann man dieser Gleichung auch die Form geben

$$\sigma = \frac{1}{S}\,\frac{M-V\gamma+U\alpha\gamma}{V-(v'-v)-U\alpha} + \frac{\gamma}{S} - (s).$$

Es ist aber $M-V\gamma$ das Gewicht des Aräometers in Luft von der Dichtigkeit γ; setzen wir also fest, dass γ eben die Dichtigkeit bedeuten soll, welche die Luft während der Wägung des Aräometers hat, und nennen das dabei gefundene Gewicht in Luft G, so wird $M-V\gamma=G$. Dabei ist allerdings noch angenommen, dass das Instrument während

der Wägung die Normaltemperatur hat, indessen üben Abweichungen von dieser Normaltemperatur selbst bis zu 10° einen nur verschwindenden Einfluss und man darf immer setzen

$$\sigma = \frac{1}{S}\frac{G + U\alpha\gamma}{V - (v' - v) - U\alpha} + \frac{\gamma}{S} - (\bar{s}).$$

V wird durch Wägung des ganzen Instruments in Wasser oder einer andern Flüssigkeit ermittelt; sinkt das Instrument in Wasser nicht unter, so wird man entweder an dasselbe einen Beschwerungskörper anbinden, dessen Volumen bestimmt wird, oder man wägt das Instrument in einer hinlänglich leichten Flüssigkeit, deren Dichtigkeit man wieder durch Auswägung ableitet. Besonders zu berücksichtigen ist, dass V das Volumen bei der Normaltemperatur bedeuten soll.

Zur Bestimmung der anderen Grössen v', v und U muss eine Ausmessung der Spindel vorgenommen werden. Es geschieht das, indem man mit Hilfe eines Komparators oder einer Teilmaschine die Längen und mit einem Dickenmesser die Durchmesser der einzelnen Spindelabschnitte ausmisst. Hinsichtlich der Längenmessungen für die einzelnen Spindelabschnitte ist nichts besonderes zu bemerken, es können dieselben mit Leichtigkeit bis auf 0·01 mm ausgeführt werden; am besten misst man dabei die Entfernung der einzelnen Skalenstriche von dem ersten Skalenstrich und zuletzt auch die Entfernung des letzten Skalenstrichs von dem Ende der Spindel. Schwieriger ist die Messung der Durchmesser an den einzelnen Stellen der Spindel. Zunächst werden natürlich diese Durchmesser nicht durch die ganze Spindel gleich gross sein, sondern vielmehr von Stelle zu Stelle variieren, man muss dieselben daher an vielen auf die ganze Spindel verteilten Stellen untersuchen. Sodann zeigt sich, dass die Spindel auch an einer und derselben Stelle nicht in ihrem ganzen Umfange gleich dick, sondern mehr oder weniger unregelmässig geformt ist. Man ist darum gezwungen auch an jeder Stelle mehrere Durchmesser zu bestimmen. Gute Instrumente haben meist elliptischen Querschnitt, bei diesen genügt es an jeder Stelle zwei zu einander senkrechte Durchmesser, am besten den kleinsten und grössten, zu messen. Auf der Normal-Aichungs-Kommission ist zu solchen Messungen ein besonderer Apparat konstruiert, welcher die Messung dadurch ermöglicht, dass die Spindel zwischen zwei sich gegenüberstehenden Schneiden genommen wird, von denen die eine fest, die andere auf einem beweglichen Schieber angebracht ist. In dem Schieber ist eine in Fünftel Millimeter geteilte Skala eingelassen, auf welche ein Mikrometermikroskop pointiert. Die feste

Schneide sitzt auf einem Schlitten, der auch das Mikroskop trägt, die bewegliche läuft mit ihrem Schieber in Führungen, die gleichfalls auf dem Schlitten befestigt sind. Der Schlitten ist entlang einer Schiene verschiebbar, auf welcher in Haltern parallel zu ihrer Richtung das Instrument aufgelagert wird. Die Halter sind um ihre Axe drehbar, man kann also auch das Instrument um seine Axe drehen, und so an derselben Stelle verschiedene Durchmesser zwischen die Schneiden bringen, und indem man den Schlitten mit den Schneiden auf der Schiene verschiebt, führt man die Schneiden zu andern und andern Stellen der Spindel. Die Drehungen der Spindel sind an einer Trommel, die mit ihrem Halter verbunden ist, die Verschiebungen des Schlittens an einer Teilung, die sich auf der Schiene befindet, in Verbindung mit einer Trommel, welche an einer die Verschiebung bewerkstelligenden Schraube sitzt, mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Wegen vollständigerer Angaben hinsichtlich der Einrichtung des Apparates und nötigen Vorsichtsmassregeln beim Messen sei auf den citierten metronomischen Beitrag Nr. 7 verwiesen. Mit diesem Apparat ist man imstande die Durchmesser mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{10000}$ mm auszumessen. Die Abstände zwischen den einzelnen Stellen, an welchen man die Durchmesser misst, sind so zu wählen, dass für die Form der Spindelabschnitte zwischen je zwei solchen Stellen eine möglichst einfache Annahme gemacht werden darf. Am einfachsten sieht man dieselben natürlich als Cylinderstücke an mit Durchmessern gleich den arithmetischen Mitteln der an den begrenzenden Querschnitten ermittelten Durchmesser. Genauer verfährt man, wenn man die Rechnung wie für abgestumpfte Kegel führt. Das Volumen der Spindel von der ersten Marke bis zu irgend einer andern Marke ist dann ein Aggregat von Gliedern, welche nach der Formel

$$V_{k\,k+1} = \frac{\pi}{12}\lambda_{k\,k+1}(\overline{D}_k^2 + \overline{D}_{k+1}^2 + \overline{D}_k\overline{D}_{k+1})$$

zu berechnen sind. Darin bedeutet $\lambda_{k\,k+1}$ die Länge eines Spindelabschnitts zwischen zwei Querschnitten, deren mittlere Durchmesser $\overline{D}_k$ bezw. $\overline{D}_{k+1}$ sind. Die $\overline{D}$ sind mittlere Durchmesser, insofern man an jedem Querschnitt mehrere Durchmesser misst und die erhaltenen Beträge zu einem arithmetischen oder geometrischen Mittelwert vereinigt. Der Umfang an irgend einer Stelle ist $\pi\overline{D}_k$. Besondere Schwierigkeiten macht bei dieser Art der Bestimmung der Spindelvolumina nur die Ausmessung des Abschlusses der Spindel, der Kuppe, da diese, wenn auch meist kugelförmig, doch selten regelmässig genug gestaltet

ist; hier ist man gezwungen die Durchmesser in dichter Folge auf einander nachzumessen.

Es giebt noch eine andere Art die Fehler von Aräometern aus denselben Messungen zu berechnen. Sie schliesst sich an die bei Thermometern übliche Methode der Fehlerdarstellung an. Wie bei diesen Instrumenten können wir nämlich auch bei Aräometern von Fehlern der Skaleneinstellung (Nullpunktsfehler), des Gradwerts, der Teilung, des Kalibers sprechen. Bezeichnen wir diese Elementarfehler der Reihe nach mit σ^0, σ^n, σ^t, σ^c, so ist

$$\sigma = \sigma^0 + \sigma^n + \sigma^t + \sigma^c$$

und eine nähere Untersuchung lehrt, dass man mit unter allen Umständen hinreichender Genauigkeit die Elementarfehler aus den Formeln berechnen darf:

$$\sigma^0 = \sigma_0 \left(\frac{(\bar{s})}{(\bar{s}_0)}\right)^2,$$

$$\sigma^n = \left(\sigma_n - \sigma_0 \left(\frac{(\bar{s}_n)}{(\bar{s}_0)}\right)^2\right) \frac{(\bar{s})}{(\bar{s}_n)} \frac{(\bar{s}_0) - (\bar{s})}{(\bar{s}_0) - (\bar{s}_n)},$$

$$\sigma^t = -q_n \frac{(\bar{s}) - \gamma}{M} (\bar{s})\, \delta l,$$

$$\sigma^c = -\frac{(\bar{s}) - \gamma}{M} (\bar{s})\, \delta v.$$

Darin bedeuten σ_0 und σ_n die ganzen Fehler des Aräometers an der ersten bezw. letzten Marke der Skale, sie sind aus den Formeln zu berechnen:

$$\sigma_0 = \frac{1}{S} \frac{G + U_0 \alpha_0 \gamma}{V - v' - U_0 \alpha_0} + \frac{\gamma}{S} - (\bar{s}_0),$$

$$\sigma_n = \frac{1}{S} \frac{G + U_n \alpha_n \gamma}{V - (v' - v_n) - U_n \alpha_n \gamma} + \frac{\gamma}{S} - (\bar{s}_n),$$

woselbst $(\bar{s}_0)$, $(\bar{s}_n)$ die auf dem Aräometer an der ersten bezw. letzten Marke verzeichneten Dichtigkeiten, α_0, α_n die Kapillaritätskonstanten, U_0, U_n die Spindelumfänge an diesen Marken angeben und v_n das Volumen der Spindel zwischen diesen Marken, $v' - v_n$ also das Volumen des die Skale überragenden Spindelstückes ist. $(\bar{s})$ bedeutet die auf dem Aräometer an der Marke, für welche die Elementarfehler berechnet werden sollen, verzeichnete Dichtigkeit, δl den Teilungs-, δv den Volumenfehler an der betreffenden Stelle. Die letzteren beiden Grössen werden aus den Linear- und Dickenmessungen in folgender Weise abgeleitet. Hat die Linearmessung für die Länge der Skale von der

ersten bis zu der betreffenden Marke den Betrag (l) für die Länge der ganzen Skale (bis zur letzten Marke) den L ergeben, so ist erstens mit völlig ausreichender Genauigkeit

$$\delta l = L \frac{(\bar{s}_0) - (\bar{s})}{(\bar{s}_0) - (\bar{s}_n)} \frac{(\bar{s}_n) - \gamma}{(\bar{s}) - \gamma} \left(1 + \frac{4}{DL}(\alpha_0 - \alpha_n)\right) - \frac{4}{\bar{D}}(\alpha_0 - \alpha) - (l).$$

wo $\bar{D}$ dem mittleren Durchmesser der Spindel gleich zu setzen ist.

Zweitens hat man

$$\delta v = v - v_n \frac{L}{l}.$$

Obgleich diese zweite Berechnungsweise etwas verwickelter erscheint, als die zuerst angeführte, ist sie doch im allgemeinen bequemer.

Für die praktische Durchführung erscheint auf den ersten Blick die erste, als hydrostatisch-aräometrische zu bezeichnende Methode als die bei weitem einfachere und bequemere; aber diese Methode hat ganz mit denjenigen Schwierigkeiten zu kämpfen, welche aräometrischen Bestimmungen überhaupt innewohnen, und ihre Ergebnisse unterliegen infolgedessen einer gewissen Unstetigkeit und auch erheblichen Unsicherheiten systematischer Art. Sie würde auch eine ausserordentliche Summe von Arbeit erfordern, wenn man sie, um unsichere Interpolationen zu vermeiden, in kleinen Intervallen durch die ganze Skale hindurch zur Anwendung bringen wollte. Die zweite metrische Methode erfordert zu ihrer Ausführung mehrere, zum Teil nicht wenig komplizierte Apparate und stellt bedeutende Anforderungen an die Genauigkeit der einzelnen Messungen und Wägungen. Sie wird darum naturgemäss eine nur beschränkte Anwendung finden können. Wo es aber auf grosse Stetigkeit und Vollständigkeit in den Ergebnissen ankommt und besonders wichtige Instrumente, welche zur Prüfung und Richtighaltung aller anderen Instrumente dienen sollen, zu bearbeiten sind, ist eine solche zweite Bearbeitungsmethode von grossem Wert. Denn wieviel mehr Sicherheit wird man metrologischen Arbeiten zuschreiben dürfen, wenn die erforderlichen Bestimmungen wenigstens nach zwei, soweit nur irgend möglich von einander unabhängigen Methoden ausgeführt werden können. Auch darauf ist noch besondere Rücksicht zu nehmen, dass, da die zweite Methode eine Bestimmung aller einzelnen Elemente der betreffenden Instrumente erforderlich macht und der Einfluss eines jeden Elements in der Rechnung auch besonders verfolgt werden kann, mit Hilfe derselben etwaige Veränderungen, welche die Instrumente in einzelnen Eigenschaften, wie Gewicht oder Volumen, erleiden, leichter kontroliert und berücksichtigt werden können, als es nach der hydro-

statisch-aräometrischen Methode möglich ist, welche immer eine fast vollständige Neubestimmung der Instrumente erforderlich machen würde.

Beide Methoden sind auf der Normal-Aichungs-Kommission zur Anwendung gekommen, und zwar bei Gelegenheit der Bearbeitung ihrer Urnormale für Alkoholometer, welche ja nichts anderes sind als Aräometer für Dichtigkeiten zwischen 0·8 und 1·0 etwa.

Der bezeichnete metronomische Beitrag Nr. 7 enthält eine eingehende Darlegung dieser Bearbeitung, welche als Beispiel für die Ausführung der beiden Methoden dienen kann.

Die Ergebnisse, welche dabei erlangt worden sind, dürfen als sehr zufriedenstellend bezeichnet werden, denn es haben die beiden in ihrer Anlage so ganz verschiedenen und in der Ausführung von einander gänzlich unabhängigen Verfahrungsarten zu Schlusszahlen geführt, welche im Durchschnitt nur um wenige Einheiten der sechsten Dezimalstelle von einander abweichen und selbst in den grössten Differenzen 5 Einheiten der fünften Dezimalstelle nicht überschreiten.

Beide Methoden finden jetzt auch bei der Bearbeitung der Normale für Aräometer im Intervall 0·6 bis 2·0 Anwendung, und es darf demnach die Hoffnung gehegt werden, dass nunmehr überhaupt aräometrische Bestimmungen mit einer Genauigkeit werden vorgenommen werden können, welche den Bedürfnissen der Praxis und selbst strengeren Anforderungen der Wissenschaft völlig genügen wird.

Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur.

Von

E. Heilborn.

Es besteht bekanntlich unter den Physikern eine Meinungsverschiedenheit darüber, ob die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur zu- oder abnehme: während Regnault[1]), Pettersson[2]), Dulong und Petit[3]) der ersteren Ansicht zuneigen, haben Winkelmann[4]), Naccari[5]) und Milthaler[6]) Beobachtungen gemacht, die entschieden für die letztere Auffassung sprachen. Ich möchte es im nachstehenden versuchen, die Frage einer theoretischen Prüfung zu unterziehen.

Da beim Quecksilber intramolekulare Bewegungen nicht stattfinden können, so wird, unter Vernachlässigung des konstant gleich einer Atmosphäre gedachten äusseren Druckes, die gesamte zugeführte Wärmemenge verbraucht, um die Teilchen zu lockern. Es ist also die spezifische Wärme bei konstantem Drucke gleich der physikalischen Ausdehnungsarbeit; in Zeichen:

$$C\,dt = dU. \qquad (1)$$

Nun habe ich früher[7]) gezeigt, dass

$$dU = \beta V_t^{-4/3}\, dV \text{ ist,} \qquad (2)$$

wo V_t das Volumen der Flüssigkeit bei t^0 und β eine Konstante ist. Ich erhalte demnach

$$C_t = \beta V_t^{-4/3} \frac{dV}{dt}$$

und da für $t = 0^0$

$$V_0 = 1 \quad \text{und} \quad C_0 = \beta \cdot \left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} \text{ ist,}$$

---

[1]) Regnault, Pogg. Ann. **62**, 79. 1844. [2]) Pettersson, Journ. f. pr. Chem. (2) **24**, 146. 1881. [3]) Dulong und Petit, Journ. de l'école polytechn. **11**, 226. 1820. [4]) Winkelmann, Pogg. Ann. **159**, 152. 1876. [5]) Naccari, Atti della R. Acc. di Torino **23**, 1—7. 1888. [6]) Milthaler, Wied. Ann. **36**, 897. 1889. [7]) Inaug.-Diss. Breslau 1890.

$$C_t = \frac{C_0}{\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0}} V^{-4/3} \frac{dV}{dt}. \tag{3}$$

Ich habe aber (l. c.) ferner gezeigt, dass das Volumen der Flüssigkeiten, auf V_0 als Einheit bezogen, als Funktion der Temperatur dargestellt werde durch die Gleichung:

$$V_t = \frac{1}{\left[1 - \frac{\lambda}{\gamma}(e^{\gamma t} - 1)\right]^3}$$

wo λ und γ Konstanten sind. Wir werden hierfür mit grosser Annäherung schreiben dürfen

$$V_t = \frac{1}{1 - \frac{3\lambda}{\gamma}(e^{\gamma t} - 1)}$$

und weiterhin

$$V_t = 1 + \frac{3\lambda}{\gamma}(e^{\gamma t} - 1) = 1 - \frac{3\lambda}{\gamma} + \frac{3\lambda}{\gamma} e^{\gamma t}.$$

Nun hat bekanntlich Bosscha[1]) gezeigt, dass sich das Volumen des Quecksilbers recht gut wiedergeben lasse durch die Formel

$$V_t = e^{\alpha t},$$

wenn man der Konstanten α den Wert 0·00018077 giebt. Diese Formel fällt aber mit der unsrigen zusammen, wenn wir $\gamma = 3\lambda = \alpha$ setzen. Ich benütze sie daher zur Substitution von V_t und $\frac{dV}{dt}$ in (3) und erhalte, da

$$\frac{dV}{dt} = \alpha e^{\alpha t} = \alpha V_t$$

und

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = \alpha \text{ ist}$$

$$C_t = \frac{C_0}{\sqrt[3]{V_t}} \tag{4}$$

Ich finde also auch theoretisch, dass die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur abnehmen muss.

In der nachstehenden Tabelle habe ich aus der Gleichung (4) die Werte von C_t für die Temperaturen von 0° bis 250° in Intervallen von 10 zu 10 Grad berechnet und mit den von Winkelmann, Milthaler und Naccari beobachteten zusammengestellt. Für C_0 habe ich den Mittelwert aus den Beobachtungsdaten, nämlich

---

[1]) Bosscha, Pogg. Ann. Erg. 5, 281. 1871.

$$\begin{cases} C_0 = 0{\cdot}0336 & \text{(Winkelmann)} \\ C_0 = 0{\cdot}03337 & \text{(Naccari)} \\ C_0 = 0{\cdot}033266 & \text{(Pettersson \& Hedelius)}^{1)} \end{cases}$$

im Mittel $C_0 = 0{\cdot}033412$ angenommen;

die Werte von V_t sind die von Levy[2]) aus den Regnaultschen Zahlen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten.

t	V_t	C_t berechnet	C_t beobachtet		
			Winkelmann	Naccari	Milthaler
0°	1·000000	0·03341	0·03360	0·03337	0·03327
10°	1·001813	0·03339	0·03353	0·03332	0·03318
20°	1·003628	0·03337	0·03346	0·03326	0·03309
30°	1·005443	0·03335	0·03339	0·03321	0·03299
40°	1·007260	0·03333	0·03332	0·03315	0·03290
50°	1·009078	0·03331	0·03326	0·03310	0·03281
60°	1·010899	0·03329	0·03319	0·03305	0·03272
70°	1·012722	0·03327	0·03312	0·03299	0·03263
80°	1·014547	0·03325	0·03305	0·03294	0·03253
90°	1·016375	0·03323	0·03298	0·03289	0·03244
100°	1·018207	0·03321	0·03291	0·03284	0·03235
110°	1·020042	0·03319	0·03284	0·03279	0·03226
120°	1·021881	0·03317	0·03277	0·03274	0·03217
130°	1·023724	0·03315	0·03270	0·03269	0·03208
140°	1·025570	0·03313	0·03263	0·03264	0·03199
150°	1·027421	0·03311	0·03256	0·03259	0·03190
160°	1·029277	0·03309	0·03249	0·03254	0·03181
170°	1·031139	0·03307	0·03242	0·03249	0·03172
180°	1·033005	0·03305	0·03235	0·03244	0·03163
190°	1·034877	0·03303	0·03228	0·03239	0·03153
200°	1·036756	0·03301	0·03221	0·03235	0·03144
210°	1·038639	0·03299	0·03214	0·03230	0·03135
220°	1·040531	0·03297	0·03207	0·03225	0·03126
230°	1·042428	0·03295	0·03200	0·03220	0·03117
240°	1·044332	0·03293	0·03193	0·03216	0·03108
250°	1·046243	0·03291	0·03187	0·03212	0·03099

[1]) Journal f. pr. Chem. (2) **24**, 135. 1881.

[2]) Inaug.-Diss. Halle 1881.

Breslau, im Dezember 1890.

Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese van't Hoffs vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie.

Von

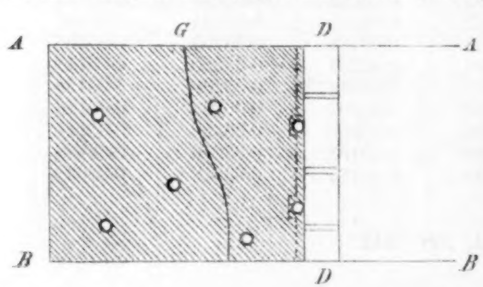
Ludwig Boltzmann

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

(Mit einer Textfigur.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung[1]) erhebt Herr H. A. Lorentz einen Einwand gegen die Art und Weise, wie ich[2]) die Gleichung $S_f + D_f = 0$ begründet habe, welchen er mir bereits vor dem Erscheinen seiner Abhandlung brieflich mitzuteilen die Güte hatte. Ich gebe die Berechtigung dieses Einwands zu und ersetze meinen früheren mangelhaften Beweis durch den folgenden:

Sei $AA'BB'$ das von mir l. c. 476 fingierte cylindrische Gefäss, DD' das Diaphragma, in welchem ich mir sehr wenige, sehr enge Kanäle denke. Rechts davon soll sich reine Flüssigkeit befinden, links sollen die Punkte, die natürlich in fortwährender Bewegung begriffenen Centra der Salzmoleküle, und die um dieselben gezogenen kleinen Kurven diejenigen Gebiete G darstellen, wo die Beschaffenheit der Flüssigkeit durch die Anwesenheit der Salzmoleküle modifiziert ist.



Ich setze voraus, dass die Summe der Gebiete G noch immer klein gegenüber dem in der Zeichnung schraffierten Volumen desjenigen Teiles der links vom Diaphragma befindlichen Flüssigkeit ist, welcher durch die Anwesenheit der Salzmoleküle in seiner Beschaffenheit gar keine Modifikation erlitten hat. Diese Annahme, nicht bloss die, dass die Distanz zweier benachbarter Salzmolekülcentra gegen die zweier benachbarter Flüssigkeitsmolekülcentra sehr gross ist, scheint mir zum Beweise des van't Hoff-Arrheniusschen Satzes notwendig zu sein.

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 36. 1891. [2]) ebenda **6**, 478. 1890.

Sei P der Druck, welchen die rechts vom Diaphragma befindliche Flüssigkeit auf die Flächeneinheit ausübt, also auch der Druck, welcher daselbst auf jedem Flüssigkeitsquerschnitte lastet, da wir voraussetzen, dass der Querschnitt des cylindrischen Gefässes den Flächeninhalt 1 hat; dann muss derselbe Druck auch auf die rechte Begrenzungsfläche des Diaphragmas von der Flüssigkeit ausgeübt werden. Es ist also D_f', d. h. die gesamte Kraft, welche die Moleküle der rechten Seite des Diaphragmas auf die anliegende Flüssigkeit in der Richtung von links nach rechts ausüben, gleich P. Eine Korrektion wegen der Poren des Diaphragmas ist hiebei nicht notwendig, da dieselben sehr wenig zahlreich und sehr enge vorausgesetzt wurden, ja sogar ein einziger sehr enger, für das Salz impermeabler, für die Flüssigkeit dagegen vollkommen permeabler Kanal hinreicht. Damit die Flüssigkeit im Kanale weder nach der einen, noch nach der andern Richtung ströme, ist notwendig, dass derselbe Druck P auch in dem schraffierten Gebiete der links vom Diaphragma befindlichen Flüssigkeit herrsche. An allen Stellen S, wo dieses Gebiet unmittelbar bis ans Diaphragma reicht, herrschen dieselben Verhältnisse wie rechts vom Diaphragma; nur an den Stellen Σ, wo zufällig eins der Gebiete G am Diaphragma anliegt, erscheinen diese modifiziert.

Wir konstruieren nun eine Fläche F, deren Flächenelemente sämtlich teils senkrecht, teils parallel der Achse des cylindrischen Gefässes sein sollen und welche das ganze Gefäss durchqueren soll. An allen Stellen S soll diese Fläche unmittelbar an der linken Seite des Diaphragmas anliegen; an den Stellen Σ dagegen soll sie das hier befindliche Gebiet G rechts liegen lassen, aber sich ziemlich eng an dieses Gebiet anschliessen. Diese Fläche F ist in der Figur durch eine punktierte Linie angedeutet.

Da die Resultierende aller Kräfte, welche ein Salzmolekül, das sich ganz im Innern der Flüssigkeit befindet, auf diese ausübt, offenbar gleich Null sein muss, so muss der gesamte Druck, welcher auf der Fläche F lastet und der wieder den Wert P hat, gleich der Kraft D_f'' sein, welche die Moleküle der linken Seite des Diaphragmas auf die anliegende Flüssigkeit ausüben, vermehrt um die Kraft S_f, welche die in der Nähe des Diaphragmas befindlichen Salzmoleküle auf die Flüssigkeit ausüben, beide Kräfte in der Richtung von rechts nach links wirkend gedacht[1]). Wir haben also:

---

[1]) Herr Lorentz schlug mir, zur besseren Verdeutlichung meiner Schlüsse, brieflich vor, statt der punktierten Fläche F eine sonst beliebiggestaltete das ganze Gefäss durchquerende Fläche G zu substituieren, welche nur der Bedingung unterworfen sein soll, dass sie ganz im schraffierten Raume liegt. Zwischen den Flüssig-

$$P = D'_f = D''_f + S_f$$

und da

$$D''_f - D'_f$$

die gesamte Kraft D_f ist, welche das Diaphragma von rechts nach links auf die gesamte zu beiden Seiten befindliche Flüssigkeit ausübt, so ist die in Rede stehende Gleichung

$$S_f + D_f = 0$$

bewiesen.

---

keitsmassen, welche dieselbe von einander trennt, besteht der Druck P. Suchen wir jetzt die Gleichgewichtsbedingung für die Flüssigkeit, welche zwischen der Fläche G und dem Diaphragma liegt. Dieselbe erfährt zunächst von der Flüssigkeit an der linken Seite eine Kraft P nach rechts; ferner an der rechten Seite die Kraft D''_f nach links und noch die von allen Salzmolekülen darauf ausgeübte Kraft S_f. Da aber der Wirkungsbereich keines links von G liegenden Salzmoleküls sich auf die Flüssigkeit rechts von G erstreckt, so kann man auch sagen: S_f ist die Kraft, mit welcher die Salzmoleküle, die sich zwischen G und dem Diaphragma befinden, auf die eben dort befindliche Flüssigkeit wirken, oder auch: S_f ist die Kraft, mit welcher diese Salzmoleküle auf die ganze Flüssigkeit wirken, da ja die Flüssigkeit links von G auf das Salz rechts von G nicht wirkt. Daher folgt:

$$S_f = -F_s \text{ und } P = D''_f + S_f.$$

München, den 13. Januar 1891.

Referate.

1. **Beobachtungen über Elektrolyse** von F. Braun (Berl. Ak. Sitzungsber. 1890, 1211). Anknüpfend an eine alte Beobachtung von Grotthuss (Gilb. Ann. **61**, 65. 1819), nach welcher an einem Riss in einer Glaswand, durch welchen zwei Lösungen von Silbernitrat mit einander in Verbindung standen, bei der Elektrolyse einerseits metallisches Silber, andererseits Gas (Sauerstoff) sich ausschied, hat der Verfasser eigene Versuche angestellt, welche die Erscheinung bestätigten. An der Seite des Spaltes, in welche der positive Strom eintrat, schied sich metallisches Silber aus. Doch gehört zu jeder Konzentration eine entsprechende Stromstärke, so dass Prozentgehalt und Stromdichte in einem bestimmten Verhältnis stehen müssen, unterhalb dessen keine Metallabscheidung eintritt.

Bei der Untersuchung der Ursachen ergab sich, dass zunächst die Möglichkeit, Superoxyde zu bilden, ohne Einfluss ist. Die Erscheinung konnte nicht mit Mangansalzen, dagegen leicht mit Palladium-, Gold- und Bleisalzen, schwerer mit Kobalt- und Eisensalzen, nicht mit Nickelsalzen hervorgerufen werden.

Während der Elektrolyse pulsiert der Spalt und Gasblasen bilden sich in ihm. Letzteres ist auch mit Lösungen von Säuren und Alkalisalzen zu beobachten. Ferner zeigten sich leuchtende Fünkchen im Spalt. Die Dimensionen brauchen nicht sehr klein zu sein: ein vielfach benutzter Spalt hatte 0·0004 mm Breite, doch gab noch ein Schnitt in einem Glimmerblatt von 0·06 mm die Erscheinung.

Was das Leuchten anlangt, so konnte man es auch erhalten, wenn im Spalt durch Elektrolyse von Platinchlorid metallisches Platin ausgeschieden und dann der Elektrolyt durch Schwefelsäure ersetzt wurde. Der Verfasser führt es daher auf die Wiedervereinigung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs zurück.

Da der Verfasser sich zunächst ausdrücklich aller Erklärungsversuche enthält, so muss der Referent das Gleiche thun. *W. O.*

---

2. **Reaktionen bei hoher Temperatur und hohem Drucke** von W. Hempel (Ber. **23**, 3388—3392. 1890). In einem durch eine Verschraubung zu verschliessenden Stahlcylinder befindet sich das cylindrische Reaktionsgefäss aus Porzellan; die hohe Temperatur wird erzeugt, indem ein starker Strom durch einen axial gelagerten Kohlenstab geleitet wird. Baryumoxyd oder Kaliumkarbonat wurden mit Kohle gemengt und in einer Stickstoffatmosphäre geglüht. Es entstand um so mehr Cyanid, je höher der Druck war; Kaliumkarbonat gab eine weit reichlichere Ausbeute. Ebenso wurde durch Druck die Bildung des Borstickstoffs aus Bortrioxyd, Kohle und Stickstoff befördert. *W. O.*

---

3. **Über die Dissociationshypothese von Arrhenius** von J. Traube (Ber. **23**, 3519—3530. 1890). Missverständliche Randglossen zu der Theorie von Arrhenius, auf die einzugehen keine Veranlassung vorliegt. *W. O.*

---

4. Legierungen von Natrium und Blei von W. H. Greene und W. H. Wahl (Proc. Franklin Inst., Chem. Sect. Dec. 1890). Die Legierungen mit 3 bis 31 Prozent Natrium sind alle brüchig und zersetzen Wasser. Bei der Bildung findet eine sehr starke Zusammenziehung statt; folgende Zahlen sind beobachtet worden:

Natriumgehalt	Dichte beob.	Dichte ber.
10°	6·91	5·6
19·5°	4·61	3·7
31·7°	3·81	2·7

Unter Dichte ber. steht der Wert, welcher ohne Zusammenziehung stattfinden musste. *W. O.*

---

5. Über die Basicität der Säuren von A. Crum Brown (Proc. of the Phil. Soc. of Glasgow. 4. Graham-Lecture. 1890). Nach einer lebhaften und anschaulichen Schilderung von Grahams Entdeckungen im Gebiet der mehrbasischen Säuren und der durch Liebig bewirkten Entwicklung der Wasserstofftheorie der Säuren bespricht der Verfasser den Einfluss der Valenzlehre auf diese Fragen. Zum Schluss geht er auf die Ideen von Williamson und Clausius, und die Theorie von Arrhenius ein und erörtert dieselbe kurz, doch in günstiger Weise. Zum Schluss wird die Frage nach der Gleichwertigkeit oder Ungleichwertigkeit der drei Wasserstoffatome in der Phosphorsäure in so anschaulicher Weise erörtert, dass ich mir nicht versagen möchte, die Stelle hierher zu setzen: „Ein Mann hat drei Schilling, er kennt keine Unterschiede zwischen ihnen, und hängt an jedem in gleicher Weise. Ein Verkäufer von, sagen wir, Büchern bietet ihm ein Buch für einen Schilling an; er besieht es sich und kauft es. Der Buchverkäufer sieht, dass diese Operation, der Ersatz eines Schillings durch ein Buch, leicht ausgeführt werden kann, und versucht sie zu wiederholen. Er findet, dass die Operation jetzt nicht mehr so leicht ist; der Stand der Dinge ist ein anderer. Dies ist kein Beweis, dass dem Manne weniger an dem fortgegebenen Schilling lag, als an den anderen zwei; er gab den ersten besten, der ihm zur Hand war. Aber er betrachtet die übrigen zwei Schillinge in einem etwas anderen Licht, weil er nur zwei hat, und wenn es dem Buchhändler gelingen sollte, ihn zur Abnahme eines zweiten Buches für einen anderen Schilling zu veranlassen, so thäte er hernach besser, mit seinem Gewinn sich zu entfernen, als es ein drittes Mal zu versuchen. Und dennoch ist die wachsende Schwierigkeit, dieselbe Operation auszuführen, kein Beweis dafür, dass der Mann ursprünglich, als er im Besitze der drei Schillinge war, zu einem derselben irgend eine Verschiedenheit in seinem Verhältnis hatte, als zu den anderen.“ *W. O.*

---

6. Über das Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums von Th. Curtius und Schulz (Journ f. pr. Ch. **42**, 521—549. 1890). Die Molekulargrösse des Hydrats N^2H^6O ergab sich aus der Dampfdichte wie folgt

Temp.	100°	100°	100°	184°	310°	410°
Druck	21 cm	22	23	74	74	73
M	48·8	51·7	49·5	25·9	40·3	31·3

Der theoretische Wert ist $N^2H^6O = 50$. Bei 100° besteht somit das Hydrat

unzersetzt, bei 184° scheint es völlig gespalten, doch nimmt bei steigender Temperatur die Dichte merkwürdiger Weise wieder zu. Diese Erscheinungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Durch Gefrierpunktserniedrigung in Wasser wurde $M = 70$ im Mittel gefunden. Die Zahl entspricht einem Dihydrat.

Auch die Gefrierpunktserniedrigung einer Anzahl von Salzen ist bestimmt worden. Die Verhältnisse erweisen sich als sehr verwickelt, da die Salze zum Teil hydrolytisch gespalten sind. Eine Untersuchung dieser und anderer physikalisch-chemischer Verhältnisse des interessanten Körpers ist im Laboratorium des Referenten im Gange, und es wird über die Ergebnisse seinerzeit berichtet werden. *W. O.*

---

7. **Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuts betreffend** von R. Schneider (Journ. f. pr. Ch. **42**, 553—565. 1890). Gegen einige Äusserungen, welche Classen bei Gelegenheit seiner Bestimmungen der fraglichen Zahl (**6**, 96) über die Arbeit des Verfassers gemacht hat, verteidigt derselbe die Genauigkeit seiner Zahl. Insbesondere hat die spurenweise Verunreinigung mit Blei nur einen sehr geringen Einfluss auf das Atomgewicht. Dagegen findet der Verfasser, dass Classen sich bei seinen Versuchen nicht genügend gegen Verluste beim Abdampfen und Glühen geschützt habe. *W. O.*

---

8. **Geschwindigkeit der Zersetzung der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung** von Cl. Montemartini (Rendic. Acc. Lincei **6**, 263—270. 1890). Salpetrige Säure wurde aus Silbernitrit mit verdünnter Salzsäure in verdünnter Lösung erhalten. Der Gehalt derselben an salpetriger Säure wurde mittelst Kaliumpermanganat in passenden Zeiträumen bestimmt. Es erwies sich, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt; der Koeffizient k der Formel $-\frac{dC}{dT} = kC$ (C = Konzentration) ist in sehr verdünnter Lösung annähernd konstant. Der Vorgang erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema $3HNO^2 = 2NO + HNO^3 + H^2O$. Der Verfasser überzeugte sich, dass ein Einfluss der atmosphärischen Luft durch Oxydation nur in geringem Masse vorhanden sein kann. Dagegen hindert die Anwesenheit des Stickoxyds in merklicher Weise den Vorgang.

Der Verfasser verspricht seine Untersuchungen, die als ein interessanter Beitrag zur Lehre von dem Ablauf chemischer Vorgänge zu begrüssen sind, auf die untersalpetrige Säure auszudehnen. *W. O.*

---

9. **Zur Theorie des Färbeprozesses** von Dr. Otto N. Witt (Färber-Zeitung **1**, 1890/91). Um die Thatsachen des Verhaltens zwischen Farbstoff und Faser zu erklären, fasst der Verfasser den Vorgang des Färbens als eine Lösung des Farbstoffs in der Faser auf. Er berührt sich darin mit van't Hoffs Theorie der festen Lösungen (**5**, 322).

Zur Stütze dieser Anschauung (die dem Referenten durchaus glücklich und angemessen erscheint) führt der Verfasser eine Reihe von Thatsachen und Analogieen an. Rhodaminlösungen fluoreszieren, festes Rhodamin nicht, wohl aber fluoresziert mit Rhodamin gefärbte Seide. Das Ausziehen des Farbstoffs aus der

Flotte durch die Faser wird mit dem Ausschütteln gewisser Stoffe aus wässeriger Lösung durch Äther in eine sehr anschauliche und aufklärende Parallele gesetzt; die grössere oder geringere Löslichkeit des Farbstoffes in der Faser im Verhältnis zu der im Wasser bestimmt die grössere oder geringere Fähigkeit derselben, die Flotte zu erschöpfen.

Diese Anschauung, welche zunächst für die „subjectiven" Farben entwickelt wurde, gilt auch für die „adjectiven". Die Beize wird von der Faser gelöst, und indem jene sich mit dem Farbstoff verbindet, findet die Färbung statt. Auch hier werden passende chemische Analogieen zur Erläuterung beigebracht. *W. O.*

---

10. Beiträge zur Krystallstrukturtheorie. 3. Versuch einer Theorie der nicht krystallisierten Substanzen. Von L. Wulff, (Zeitschr. f. Kryst. **18,** 174—185. 1890). Der Verfasser setzt, indem er seinen Wunsch „etwas mehr Ruhe in die Gastheorie zu bringen" zunächst unterdrückt, auseinander, wie sich gleichartige Teilchen, die sich nach dem Newtonschen Kraftgesetz anziehen und nach einer höheren Potenz der Entfernung abstossen, sich wesentlich in annähernd regulären Tetraedern anordnen werden. Da aber reguläre Tetraeder den Raum nicht kontinuierlich erfüllen können, so entsteht ein Gebilde mit Poren, dessen Teile durch sehr geringe Kräfte in andere Gleichgewichtslagen gebracht werden können.

Aus diesen Annahmen sucht nun der Verfasser die Eigenschaften der amorphen Stoffe einschliesslich der Flüssigkeiten abzuleiten, wobei mancherlei Bedenkliches mit unterläuft. So erklären die vorhandenen Poren die Kontraktion beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten, erklären aber nicht die ebenfalls zu beobachtende Dilatation. Am bedenklichsten erscheint es dem Referenten, dass dieselben Teilchen, welche sich im Krystall in regelmässiger Anordnung zusammenlagern, beim Schmelzen des Krystalls die unregelmässige poröse Tetraederstruktur sollen geben können.

Eine Anzahl weiterer Erörterungen muss im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

11. Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Verbindungen von H. Lescoeur (Ann. ch. ph. (6) **21,** 511—564. 1890). In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten untersucht der Verfasser zunächst Natriumkarbonat. Von dem Salz $Na^2CO^3.10H^2O$ gehen $9H^2O$ unter gleichförmigem Druck fort, und es bleibt $Na^2CO^3.H^2O$ von viel geringerem Dissociationsdruck. Die Schlussfolgerung, dass daher die Formel des Salzes $Na^2CO^3.H^2O.9H^2O$ zu schreiben sei, scheint dem Referenten nicht gerechtfertigt zu sein, da nichts für die Voraussetzung spricht, dass in dem Salz $Na^2CO^3.H^2O$ das Wasseratom zu der Gruppe Na^2CO^3 in derselben Stellung stehe, wie eines der Wasseratome in $Na^2CO^3.10H^2O$. Vielmehr muss gesagt werden, dass von den vielen möglichen niederen Hydraten nur das Hydrat $Na^2CO^3.H^2O$ unter den Versuchsumständen entsteht.

Mit Calciumnitrat wurden sehr verwickelte Verhältnisse beobachtet, entsprechend dem leichten Entstehen übersättigter Lösungen.

Lässt man Natriumsulfatlösungen so krystallisieren, dass das Salz von Loewel mit $8H^2O$ entsteht, und so lässt sich über kurz oder lang die Bildung von Glaubersalz, $Na^2SO^4.10H^2O$ nicht vermeiden. Indessen werden dabei die ersten Kry-

stalle nicht zerstört, und beim Entwässern zeigt sich zuerst der Dampfdruck des Glaubersalzes, dann der niedere des Loewelschen Salzes.

Calciumsulfat bildet ausser dem bekannten Hydrat $CaSO^4.2H^2O$ noch unzweifelhaft das Hydrat $2CaSO^4.H^2O$.

Zinksulfat gab $ZnSO^4.7H^2O$ und $ZnSO^4.H^2O$ zu erkennen; Kupfersulfat drei Hydrate mit 5, 3 und $1H^2O$.

Eine Anzahl weiterer Beobachtungen über Natriumphosphat, Natriumarseniat und Natriumacetat müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

12. Über die Hydrodiffusion von O. Wiedeberg (Wied. Ann. **41,** 675—711). Ein bis genau zu seinem Rande mit einer Lösung von bekannter Konzentration gefüllter kleiner Glascylinder befindet sich in einem viel grösseren Gefäss, welches langsam und unter Vermeidung starker Strömung mit reinem Wasser erfüllt wird; nach einiger Zeit lässt man das Wasser aus dem Aussengefässe vorsichtig wieder ablaufen und bestimmt die Abnahme an Salzgehalt im kleinen Cylinder. Das in seinen Einzelheiten vom Verfasser sehr sorgfältig ausgearbeitete Verfahren scheint grosser Genauigkeit fähig zu sein, nur müssten natürlich die Konzentrationen der Lösungen nicht mit einer Genauigkeit von höchstens 1 % nach der photometrischen Methode, wie Verfasser es thut, sondern nach einer chemischen mit der zehnfachen Sicherheit bestimmt werden. Die Berechnung der Versuche erfolgte unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient linear mit der Konzentration vereint; es ergeben sich so die für 18° gültigen Konstanten der Differentialgleichung

$$dQ = -K(1 + kn)\frac{\partial n}{\partial x}dt$$

worin dQ die Salzmenge bedeutet, die in der Zeit dt durch einen Diffusionscylinder vom Querschnitt 1 bei der Konzentration n (g im ccm) an der Stelle x hindurchwankt:

für $K_2Br_2O_7$ $K = 121{\cdot}26 \times 10^{-7}$ cm² sec⁻¹; $K = -13{\cdot}48$ g⁻¹ cm³
für $CnSO_4$ $K = 44{\cdot}79 \times 10^{-7}$ cm² sec⁻¹; $K = -3{\cdot}467$ g⁻¹ cm³.

In gleicher Weise berechnet Verfasser auch die Beobachtungen von Schuhmeister, und glaubt, trotzdem er sich selber von der Unsicherheit dieser Bestimmungen, welche in einer ungenauen Messung der Konzentration begründet ist und nach vielen Prozenten zählt, überzeugt hat, bei einer Extrapolation von recht beträchtlicher Konzentration auf grosse Verdünnung zuverlässige Zahlen zu erhalten. Beim Vergleich dieser mit den von der Theorie des Referenten (**2,** 613) geforderten Werten ergeben sich die Diskrepanzen bis zu 30 %; ohne das bedeutend zuverlässigere Beobachtungsmaterial von Scheffler (**2,** 390) zu beachten, spricht Verfasser die Meinung aus, dass diese Abweichung darin ihren Grund finde, dass der osmotische Druck den Gasgesetzen nicht gehorche, übersieht jedoch, dass die Gefrierpunktsbeobachtungen zwingend für jene Annahme sprechen. *Nernst.*

Bücherschau.

Das Totalreflektometer und das Refraktometer für Chemiker, ihre Verwendung in der Krystalloptik und zur Untersuchung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten von Dr. C. Pulfrich. X und 144 Seiten mit 4 Tafeln. Leipzig, W. Engelmann 1890. Preis: ℳ 5.—.

Seit durch F. Kohlrausch und Abbe die Wollastonsche Methode der Bestimmung von Brechungskoeffizienten mittelst totaler Reflexion wieder zu Ehren gebracht worden ist, geht allmählich eine Verdrängung der Prismenmethode durch dies Verfahren vor sich. Abgesehen von den sehr viel geringeren Flüssigkeitsmengen, welche zur Ausführung der Bestimmungen genügen, hat das Verfahren bei der Bestimmung der Hauptbrechungskoeffizienten anisotroper Krystalle durch die elegante von Soret (**2**, 768) angegebene, für jede Fläche gültige Beziehung eine solche Überlegenheit über das alte erlangt, dass, von besonderen Zwecken abgesehen, kaum mehr jemand auf den Gedanken kommen wird, wie früher Prismen für diesen Zweck schleifen zu wollen.

Unter solchen Umständen ist es ein dankenswertes Unternehmen, dass der Verfasser, der sich um die experimentelle Ausbildung der totalreflektometrischen Methode durch die Konstruktion seines Instruments mit Cylinderkörper erhebliche Verdienste erworben hat, die Beschreibung seines Apparates und der mit demselben erhaltenen Ergebnisse in einem handlichen Bändchen zusammengestellt hat. Steht doch der physikalischen Chemie die Ausdehnung der bisher fast nur an Flüssigkeiten durchgeführten Studien über den Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung auf feste, krystallisierte Stoffe unmittelbar bevor; beim Eindringen in diese neuen Gebiete wird das Buch von Pulfrich ein sicherer Führer sein.

Im letzten Abschnitt beschreibt der Verfasser sein überaus handliches Flüssigkeitsrefraktometer, dessen Wert der Referent aus eigener Erfahrung kennt, und giebt Hinweise auf weitere mögliche Methoden. *W. O.*

Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 63. Versammlung zu Bremen. I. Die allgemeinen Sitzungen. Leipzig, F. C. W. Vogel 1890. XXXIV und 181 Seiten. Preis: ℳ 4.—.

Zum ersten Male gehen die Verhandlungen der Naturforscherversammlung als buchhändlerisch selbständiges Werk in die Öffentlichkeit. In dem vorliegenden ersten Teil sind die Reden mitgeteilt, welche in den allgemeinen Sitzungen gehalten worden sind. Bei dem allgemeinen Charakter, welcher diesen vor der Gesamtheit der Versammlung gehaltenen Vorträgen eigen sein muss, sind hier keine neuen Forschungsergebnisse zu erwarten. Für die Leser dieser Zeitschrift sind von unserem Interesse die Vorträge: Einige Ergebnisse der Naturforschung seit Begründung der Gesellschaft von A. W. v. Hofmann, Altes und Neues in der Chemie von W. Ostwald, A. L. Lavoisier und seine Bedeutung für die Entwicklung unserer Vorstellung von den Lebensvorgängen von J. Rosenthal, Erdöl und Erdgas von C. Engler, die Frage nach dem Wesen der chemischen Elemente von Clemens Winkler.

W. O.

Das thermische Potential für verdünnte Lösungen.

Von

Eduard Riecke.[1])

In der folgenden Mitteilung wird zunächst im Anschluss an die Untersuchungen von Planck[2]) das Potential für die Komponenten einer verdünnten Lösung berechnet. Es werden sodann die gefundenen Werte benützt, um die Gesetze der Dampfspannungs-, Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigung, der Dissociation in verdünnter Lösung, der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, das Gesetz des osmotischen Druckes und das Henry-Daltonsche Gesetz zu ermitteln. Es deckt sich demnach der Inhalt der folgenden Zeilen zu einem Teile mit den Untersuchungen, welche Planck über verdünnte Lösungen angestellt hat; es schien mir aber nicht überflüssig, zu zeigen, wie die betreffenden Beweise auf dem Boden der Potentialtheorie zu führen sind. Dass die analytischen Entwicklungen, wie sie in der Theorie von Planck sich gestalten, jederzeit in die Potentialtheorie übertragen werden können, ergiebt sich daraus, dass der Unterschied der beiden Theorieen zunächst als ein rein formaler aufgefasst werden kann. Mit Bezug hierauf möge noch folgendes bemerkt werden.

Die Theorie von Gibbs geht aus von der Gleichung:

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots,$$

in welcher die Entropie η, das Volumen v, und die Massen m der chemischen Komponenten als unabhängige Veränderliche erscheinen; den Übergang zu den Variabeln $p, T, m_1, m_2 \ldots$ macht Gibbs durch die Einführung der Funktion $\zeta = \varepsilon - \eta T + pv$, für welche

$$d\zeta = -\eta dT + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots,$$

und

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \mu_1, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = \mu_2, \ldots$$

Die Funktion ζ ist gleich der von Planck benützten Funktion Φ ne-

---

[1]) Aus den Göttinger Nachrichten, 1890, Nr. 14, mitgeteilt vom Verfasser.

[2]) Planck, Wied. Ann. **32**, 485.

gativ genommen und multipliziert mit der absoluten Temperatur. Der Vorzug, welchen die Darstellung von **Gibbs** besitzt; beruht auf der Einführung des Namens „Potential“ für die Differentialquotienten μ, auf der Einfachheit des Ausdruckes, welcher hierdurch für den fundamentalen Satz der Theorie[1]), auf der Übersichtlichkeit des Schemas, welches für die weiteren Rechnungen gewonnen wird.

I. Potentiale der Komponenten eines Gasgemisches.

Der ganze von den Gasen eingenommene Raum sei v; die Massen der einzelnen Gase $m_1, m_2, m_3 \ldots$, ihre Partialdrucke $p_1, p_2, p_3 \ldots$, ihr Gesamtdruck p; bezeichnen wir durch $n_1, n_2, n_3 \ldots$ die Anzahl der Grammmolekeln, welche von den einzelnen Gasen in dem Volumen v enthalten sind, so ergiebt sich für Gramm und Centimeter als Einheiten nach dem **Boyle-Gay Lussac**schen Gesetz:

$$vp_1 = 84511\, n_1\, T,\ vp_2 = 84511\, n_2\, T, \ldots$$

und

$$vp = 84511\,(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)\, T. \tag{1}$$

Verstehen wir unter $c_{p1}, c_{v1}, c_{p2}, c_{v2}, \ldots$ die spezifischen Wärmen der einzelnen Komponenten unter $R_1, R_2 \ldots$ die denselben nach dem **Boyle-Gay Lussac**schen Gesetze entsprechenden Konstanten, so sind ihre Potentiale gegeben durch die Ausdrücke:

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \frac{m_1}{v} - \mathfrak{A} c_{v1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}$$

$$\mu_2 = E_2 + T\left\{R_2 \log \frac{m_2}{v} - \mathfrak{A} c_{v2} \log T + \mathfrak{A} c_{p2} - H_2\right\}$$

. . . .

Hier sind die E und H Konstante, deren Werte lediglich von den Normalzuständen der einzelnen Komponenten abhängen, $\mathfrak{A}$ das mechanische Äquivalent der Wärme, T die Temperatur.

Setzen wir für v den aus der Gleichung (1) sich ergebenden Wert, so erhalten wir:

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \frac{m_1 p}{84511\, \Sigma n} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}$$

oder, wenn wir durch γ_1 das Molekulargewicht der ersten Komponente bezeichnen:

---

[1]) Es ist dies der Satz: Zwischen den Phasen eines aus mehreren physikalisch und chemisch verschiedenen Teilen zusammengesetzten Systemes besteht Gleichgewicht, wenn das Potential jeder einzelnen chemischen Komponente in allen Phasen je einen und denselben Wert hat.

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \frac{\gamma_1 p}{84511} + R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}.$$

Nun ist $\gamma_1 R_1 = 84511$, und somit

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \frac{p}{R_1} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}. \quad (2)$$

Durch entsprechende Ausdrücke werden die Potentiale der übrigen Komponenten dargestellt.

II. Potentiale der Komponenten einer verdünnten Lösung.

Nach dem Vorgange von Planck[1]) setzen wir die Energie ε und das Volumen v der Lösung gleich linearen Funktionen der Massen der einzelnen Komponenten:

$$\varepsilon = m_1 \varepsilon_1 + m_2 \varepsilon_2 + m_3 \varepsilon_3 + \ldots$$
$$v = m_1 v_1 + m_2 v_2 + m_3 v_3 + \ldots$$

Für die Entropie der Lösung ergiebt sich dann ein Ausdruck von der Form

$$\eta = m_1 (\eta_1 + k_1) + m_2 (\eta_2 + k_2) + \ldots,$$

wo die Grössen $\eta_1, \eta_2 \ldots$ nur von p und T, die Integrationskonstanten $k_1, k_2 \ldots$ nur von den Massen m abhängig sind. Nun genügen die Potentiale $\mu_1, \mu_2 \ldots$ der einzelnen Komponenten der Differentialgleichung

$$\begin{aligned} m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots &= v dp - \eta dT \\ &= m_1 (v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT) \\ &\quad + m_2 (v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT) \\ &\quad + \ldots \end{aligned} \quad (3)$$

Da diese Gleichung für alle möglichen Werte von $m_1, m_2 \ldots$ erfüllt sein muss, so ergiebt sich

$$d\mu_1 = v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT,$$
$$d\mu_2 = v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT$$
$$\ldots\ldots\ldots$$

und hieraus:

$$\mu_1 = M_1 - k_1 T, \ \mu_2 = M_2 - k_2 T, \ldots$$

Übertragen wir die von Planck mit Bezug auf die Entropie geführte Untersuchung auf das Potential, so ergiebt sich, dass das in μ_1 auftretende Glied $-k_1 T$ mit demjenigen Therme des Potentials der gasförmigen Komponente übereinstimmen muss, welcher von den Massen,

[1]) l. c. S. 486.

beziehungsweise den Anzahlen der Grammmolekeln abhängig ist. Die Grössen k müssen also die Werte besitzen

$$k_1 = -R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \quad k_2 = -R_2 \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}.$$

Für die Potentiale der einzelnen Komponenten der Lösung ergeben sich somit die Gleichungen:

$$\mu_1 = M_1 + R_1 T \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad \mu_2 = M_2 + R_2 T \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots} \quad (4)$$

in welchen die Grössen M_1, M_2, ... nur abhängig sind von p und T.

Zu dem Falle einer verdünnten Lösung, bei welcher die erste Komponente durch das Lösungsmittel gebildet wird, gelangen wir, wenn wir die Zahlen n_2, n_3 ... als sehr klein annehmen gegenüber von n_1. Für das Potential des Lösungsmittels ergiebt sich dann der Ausdruck:

$$\mu_1 = M_1 - R_1 \frac{n_2 + n_3 + \ldots}{n_1} T. \quad (4')$$

Hier ist M_1 nichts anderes als das Potential des reinen Lösungsmittels entsprechend den gegebenen Werten von Temperatur und Druck und kann daher durch den Ausdruck dargestellt werden

$$M_1 = E_1 + T(\mathfrak{A} c_{p1} - H_1 - \mathfrak{A} c_{p1} \log T) + \frac{v}{m_1} p. \quad (5)$$

III. Anwendung der Theorie von Gibbs auf verdünnte Lösungen.

1. Erniedrigung der Dampfspannung.

Die Temperatur werde konstant erhalten auf dem Betrage T. Dann wird die Dampfspannung p_0 des reinen Lösungsmittels nach dem Fundamentalsatze bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu(p_0, T) = \mu'(p_0, T),$$

wo μ und μ' die Potentiale des Lösungsmittels im gasförmigen und flüssigen Zustand bezeichnen. Es werden nun in dem gegebenen Mittel geringe Mengen irgend welcher Körper gelöst, so dass auf n Grammmolekeln des Lösungsmittels n_1, n_2, n_3 ... Grammmolekeln von denselben kommen; ist die hierdurch bedingte Erniedrigung der Dampfspannung gleich π, so ist das neue Potential der gasförmigen Phase des Lösungsmittels gleich:

$$\mu(p_0 - \pi, T) = \mu(p_0, T) - \frac{\partial \mu}{\partial p_0} \pi.$$

Andererseits ist das neue Potential der flüssigen Phase

$$\mu'(p_0 - \pi, T) - R\,\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n}\,T$$

$$= \mu'(p_0, T) - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0}\,\pi - R\,\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n}\,T.$$

Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ist vorhanden, wenn das Potential des Lösungsmittels in beiden denselben Wert besitzt. Es ergiebt sich somit die Bedingung:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p_0} - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0}\right)\pi = R\,\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n}\,T.$$

Im Falle einer einzigen Komponente ist aber nach Gleichung (3) $\partial \mu / \partial p_0 = v/m$, $\partial \mu' / \partial p_0 = v'/m'$, wo v und v' die Volumina, m und m' die Massen der beiden Phasen bezeichnen; vernachlässigen wir v'/m' gegen v/m, so ergiebt sich:

$$\frac{v}{m}\,\pi = R\,\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}\,T$$

oder mit Rücksicht auf das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz

$$\frac{\pi}{p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}.$$

Vernachlässigt man die Änderung, welche das Potential der flüssigen Phase durch die Änderung des Druckes erleidet, so ergiebt sich mit Hilfe des im ersten Abschnitte gegebenen Ausdruckes für das Potential eines gasförmigen Körpers die allgemeiner gültige Beziehung:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n + n_1 + n_2 + \cdots}{n} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi}{p} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n},$$

wo p der erniedrigte Dampfdruck.

Nimmt man den Druck konstant, die Temperatur variabel, so ergiebt sich mit Rücksicht auf die Beziehung $\partial \mu / \partial T = -\eta / m$ das Gesetz der Siedepunktserhöhung ϑ:

$$\frac{\vartheta W}{R \Theta_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n},$$

wo W die Verdampfungswärme, Θ_0 der normale Siedepunkt.

2. Gefrierpunktserniedrigung.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu'(p, T_0) = \mu''(p, T_0),$$

wo μ'' das Potential der festen Phase bezeichnet. Durch Lösung von $n_1, n_2, n_3 \ldots$ Grammmolekeln irgend welcher anderer Körper in n Grammmolekeln des Lösungsmittels wird der Gefrierpunkt erniedrigt um τ; die neuen Potentiale sind:

$$\mu'(p, T_0 - \tau) - R\,T_0 \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n} = \mu'(p, T_0) - \frac{\partial \mu'}{\partial T_0}\tau - R\,T_0 \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}$$

$$\mu''(p, T_0 - \tau) = \mu''(p, T_0) - \frac{\partial \mu''}{\partial T_0}\tau.$$

Die Gleichsetzung der Potentiale giebt:

$$\left(\frac{\partial \mu''}{\partial T_0} - \frac{\partial \mu'}{\partial T_0}\right)\tau = R\,T_0 \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}$$

oder mit Benützung von Gleichung (3)

$$\left(\frac{\eta'}{m'} - \frac{\eta''}{m''}\right)\tau = R\,T_0 \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}.$$

Bezeichnen wir durch Q die Schmelzwärme für die Gewichtseinheit des Lösungsmittels, so ergiebt sich:

$$\frac{\tau Q}{R\,T_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}.$$

Benützen wir als Einheit der Kraft den Druck von 1 g auf 1 cm², so ist für Wasser als Lösungsmittel $Q = 80 \times 42800$, $R = \frac{84511}{18} = 4695$ und somit

$$\frac{\tau}{102} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}.$$

3. Dissociation in verdünnter Lösung.

In der Lösung sei eine beliebige Zahl von Stoffen enthalten, welche der Dissociation beziehungsweise der wechselseitigen Umwandlung fähig sind; wir bezeichnen sie durch $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$, $\mathfrak{S}_d \ldots$ Dieselben seien in bekannter Weise zusammengesetzt aus einer gewissen Zahl anderer Stoffe, welche ihrerseits bei allen in der Lösung vor sich gehenden Umwandlungen völlig unzersetzt bleiben mögen; wir bezeichnen diese letzteren durch $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3 \ldots$

Die chemische Zusammensetzung der Komponenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$, $\mathfrak{S}_d \ldots$ sei gegeben durch die Formeln:

$$a\mathfrak{S}_a = \alpha_1 \mathfrak{S}_1 + \alpha_2 \mathfrak{S}_2 + \alpha_3 \mathfrak{S}_3 + \cdots$$
$$b\mathfrak{S}_b = \beta_1 \mathfrak{S}_1 + \beta_2 \mathfrak{S}_2 + \beta_3 \mathfrak{S}_3 + \cdots$$

$$c\mathfrak{S}_c = \gamma_1 \mathfrak{S}_1 + \gamma_2 \mathfrak{S}_2 + \gamma_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$
$$d\mathfrak{S}_d = \delta_1 \mathfrak{S}_1 + \delta_2 \mathfrak{S}_2 + \delta_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$
$$\dots\dots\dots\dots$$

Bezeichnen wir durch μ_a, μ_b, μ_c, μ_d . . . die Potentiale der in der Lösung befindlichen Komponenten, durch m_a, m_b, m_c, m_d . . . die von denselben vorhandenen Massen, so besteht Gleichgewicht, wenn:

$$\mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \mu_d dm_d + \dots = 0$$

vorausgesetzt dass das Lösungsmittel selbst an den Reaktionen der gelösten Stoffe nicht beteiligt ist. Nun sind aber die Veränderungen der Massen m der Bedingung unterworfen, dass durch dieselben die Masse der Stoffe $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ . . . nicht verändert werden kann. Wir erhalten somit für die Variationen dm_a, dm_b, dm_c, dm_d . . . die Gleichungen:

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \frac{\delta_1}{d} dm_d + \dots = 0$$
$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \frac{\delta_2}{d} dm_d + \dots = 0$$
$$\frac{\alpha_3}{a} dm_a + \frac{\beta_3}{b} dm_b + \frac{\gamma_3}{c} dm_c + \frac{\delta_3}{d} dm_d + \dots = 0$$
$$\dots\dots\dots\dots$$

Durch diese werden die Verhältnisse der dm im allgemeinen nur dann bestimmt, wenn ihre Zahl um die Einheit kleiner ist, als die Zahl der Komponenten a, b, c, d . . . Die Zahl der Gleichungen stimmt überein mit der Zahl der Stoffe $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ . . . Die Verhältnisse der chemischen Umwandlung sind also im allgemeinen nur dann in eindeutiger Weise bestimmt, wenn die Zahl der unveränderlichen Bestandteile um eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Komponenten. Verstehen wir unter λ_1, λ_2, λ_3 . . . gewisse unbekannte Faktoren, so erhalten wir aus den obigen Bedingungen die Formeln:

$$\mu_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \lambda_3 \frac{\alpha_3}{a} + \dots = 0$$
$$\mu_b + \lambda_1 \frac{\beta_1}{b} + \lambda_2 \frac{\beta_2}{b} + \lambda_3 \frac{\beta_3}{b} + \dots = 0$$
$$\mu_c + \lambda_1 \frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2 \frac{\gamma_2}{c} + \lambda_3 \frac{\gamma_3}{c} + \dots = 0$$
$$\mu_d + \lambda_1 \frac{\delta_1}{d} + \lambda_2 \frac{\delta_2}{d} + \lambda_3 \frac{\delta_3}{d} + \dots = 0$$
$$\dots\dots\dots\dots$$

Ist die im vorhergehenden besprochene Bedingung erfüllt, so ist die

Zahl dieser Gleichungen um eins grösser als die Zahl der unbekannten Faktoren λ_1, λ_2, λ_3 . . . und wir erhalten durch Elimination derselben eine Gleichung von der Form

$$A\mu_a + B\mu_b + \Gamma\mu_c + \Delta\mu_d + \ldots = 0.$$

Setzen wir für die Potentiale die in den Gleichungen (4) aufgestellten Ausdrücke, so ergiebt sich:

$$log\, n_a^{AR_a} n_b^{BR_b} n_c^{\Gamma R_c} \ldots = \log N^{AR_a + BR_b + \Gamma R_c + \ldots}$$
$$- \frac{AM_a + BM_b + \Gamma M_c + \ldots}{T}.$$

Die auf der linken Seite dieser Gleichung stehende Funktion der Zahlen n ist dieselbe, wie in dem Falle einer Mischung gasförmiger Komponenten, die auf der rechten Seite stehende Funktion von p und T ist eine andere.

Die Gleichungen

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \ldots = 0$$
$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \ldots = 0$$
$$\frac{\alpha_3}{a} dm_a + \frac{\beta_3}{b} dm_b + \frac{\gamma_3}{c} dm_c + \ldots = 0$$

bestimmen die Verhältnisse der dm_a, dm_b, dm_c . . . auch bei gleicher Zahl der veränderlichen Komponenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$ . . . und der unveränderlichen Bestandteile $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ . . ., sobald die Determinante

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha_1}{a} & \frac{\beta_1}{b} & \frac{\gamma_1}{c} & \ldots \\ \frac{\alpha_2}{a} & \frac{\beta_2}{b} & \frac{\gamma_2}{c} & \ldots \\ \frac{\alpha_3}{a} & \frac{\beta_3}{b} & \frac{\gamma_3}{c} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}$$

verschwindet. Es ist dies der Fall bei den Umsetzungen infolge doppelter Wahlverwandtschaft und das Problem der Dissociation ist daher auch in diesem Falle ein vollkommen bestimmtes.

Wir betrachten noch zwei allgemeinere Fälle von Dissociation. Zunächst nehmen wir an, es sei der eine der in der Lösung befindlichen Körper, etwa $\mathfrak{S}_a$, gleichzeitig auch in festem und in gasförmigem Zustande vorhanden. Wir bezeichnen die Massen,

welche den verschiedenen Zuständen entsprechen, durch m_a, m'_a, m''_a, die Potentiale durch μ_a, μ'_a, μ''_a. Wir erhalten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_a dm_a + \mu'_a dm'_a + \mu''_a dm''_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \ldots = 0$$

$$\frac{\alpha_1}{a}(dm_a + dm'_a + dm''_a) + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \ldots = 0$$

$$\frac{\alpha_2}{a}(dm_a + dm'_a + dm''_a) + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \ldots = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Woraus

$$\mu_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \ldots. = 0$$

$$\mu'_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \ldots. = 0$$

$$\mu''_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \ldots. = 0$$

$$\mu_b + \lambda_1 \frac{\beta_1}{b} + \lambda_2 \frac{\beta_2}{b} + \ldots. = 0$$

$$\mu_c + \lambda_1 \frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2 \frac{\gamma_2}{c} + \ldots. = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Man sieht sofort, dass $\mu''_a = \mu'_a = \mu_a$ und dass ausserdem zwischen den Potentialen μ_a, μ_b, μ_c . . . dieselben Beziehungen bestehen wie früher. Allgemein ergiebt sich das Resultat: Wenn irgend welche Komponenten ausser in der Lösung noch in festem oder gasförmigem Zustand vorhanden sind, so wird dadurch die Beziehung zwischen den Potentialen der gelösten Bestandteile nicht verändert, es tritt zu derselben nur noch die Bedingung hinzu, dass für jede Komponente das Potential in den verschiedenen Phasen denselben Wert besitzen muss.

Wir behandeln endlich noch den Fall, dass die chemische Reaktion in der Lösung keine bestimmte ist, d. h. dass die Zahl der unveränderlichen Bestandteile um mehr als eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Komponenten. Wir erhalten in diesem Falle die Gleichungen:

$$\mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \ldots.. = 0$$

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \ldots.. = 0$$

$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \ldots.. = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Nehmen wir an, die Zahl der unveränderlichen Bestandteile $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ . . . sei um 2 kleiner, als die Zahl der Komponenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$ . . . Die Zahl der Bedingungsgleichungen, welche sich auf Grund der stöchiometrischen Verhältnisse für die Zuwüchse dm_a, dm_b, dm_c ... ergeben, ist dann gleichfalls um 2 kleiner, als die Zahl der dm; werden 2 von den Zuwüchsen dm willkürlich gewählt, so sind die übrigen bestimmt. Wir können zunächst den Zuwachs dm_a gleich Null setzen; die ihm entsprechende chemische Komponente scheidet dann aus der Reaktion aus, diese verläuft in vollkommen eindeutiger Weise zwischen den übrigen Komponenten und ihre Potentiale genügen der früher entwickelten Gleichung; eine zweite solche Gleichung erhalten wir, wenn wir $dm_b = 0$ setzen u. s. f. Am übersichtlichsten ergiebt sich das System der von den Potentialen zu erfüllenden Gleichungen, wenn man zu dem System der Bedingungsgleichungen der dm noch eine lineare homogene Gleichung zwischen dm_a, dm_b, dm_c . . . hinzufügt.

$$u\,dm_a + v\,dm_b + w\,dm_c + \ldots = 0.$$

Die Zahl der Gleichungen stimmt dann überein mit der Zahl der Zuwüchse; bildet man nun die Determinante der Koëffizienten, so erhält man die gesuchten Gleichungen, indem man die Unterdeterminanten nach u, v, w . . . gleich Null setzt.

Ein einfaches Beispiel für den zuletzt betrachteten Fall giebt die Dissociation zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinsamen Bestandteil. Die stöchiometrischen Gleichungen sind:

$$a\mathfrak{S}_a = \alpha_1\mathfrak{S}_1 + \alpha_3\mathfrak{S}_3$$
$$b\mathfrak{S}_b = \beta_2\mathfrak{S}_2 + \beta_3\mathfrak{S}_3,$$

wo $\alpha_3 = \beta_3$. Bezeichnet man mit n_a, n_b die Anzahlen der nicht dissociierten g-Molekeln, mit n_1, n_2, n_3 die Zahl der durch Dissociation gebildeten g-Molekeln von $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$, mit N die Zahl der g-Molekeln des Lösungsmittels, so ergeben sich die Gleichungen

$$n_1 n_3 = N k_a n_a, \qquad n_2 n_3 = N k_b n_b,$$

wo $n_3 = n_1 + n_2$; wir bezeichnen ferner durch $N_a = n_a + n_1$, $N_b = n_b + n_2$ die Zahl der ursprünglich vorhandenen g-Molekeln der Stoffe $\mathfrak{S}_a$ und $\mathfrak{S}_b$. Zunächst ergiebt sich:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{k_a(N_a - n_1)}{k_b(N_b - n_2)}.$$

Setzt man hiernach

$$n_1 = x k_a (N_a - n_1), \qquad n_2 = x k_b (N_b - n_2),$$

so ergiebt sich

$$n_1 = \frac{k_a N_a x}{1 + k_a x}, \qquad n_a = \frac{N_a}{1 + k_a x}$$

$$n_2 = \frac{k_b N_b x}{1 + k_b x}, \qquad n_b = \frac{N_b}{1 + k_b x}.$$

Die Dissociationsgrade werden:

$$y_a = \frac{k_a x}{1 + k_a x}, \qquad y_b = \frac{k_b x}{1 + k_b x}.$$

Endlich ergiebt sich zur Bestimmung von x die Gleichung

$$\left(\frac{k_a N_a}{1 + k_a x} + \frac{k_b N_b}{1 + k_b x}\right) x^2 = N.$$

Befindet sich in der Lösung nur der eine Elektrolyt, etwa $\mathfrak{S}_a$, so gelten die auf Molekelzahlen und Dissociationsgrade sich beziehenden Gleichungen unverändert, nur die Gleichung zur Bestimmung von x wird eine andere; nämlich

$$\frac{k_a N_a x^2}{1 + k_a x} = N.$$

Betrachtet man N als eine veränderliche Ordinate, so gehen die durch die vorhergehenden Gleichungen bestimmten Kurven für sehr kleine Werte von x und N in Parabeln über, welche durch die Gleichungen gegeben sind

$$(k_a N_a + k_b N_b) x^2 = N \quad \text{und} \quad k_a N_a x^2 = N.$$

Für sehr grosse Werte von x und N werden die Kurven geradlinig und zwar sind ihre Richtungstangenten gegen die x-Axe gegeben durch $N_a + N_b$ beziehungsweise N_a.

Aus dem hierdurch bestimmten Verlauf der durch die beiden Gleichungen dargestellten Kurven ergiebt sich, dass bei gegebenem Werte von N die zweite Gleichung einen grösseren Wert von x liefert als die erste. Daraus folgt aber weiter der Satz:

Wird der Lösung eines Elektrolyten ein zweiter Elektrolyt zugesetzt, welcher mit dem ersten ein Jon gemeinschaftlich besitzt, so wird der Dissociationsgrad des ersten vermindert.

Dieser Satz wurde von Nernst[1]) und von Arthur Noyes[2]) einer experimentellen Prüfung unterworfen. Die Verhältnisse der angestellten Versuche waren aber einfacher insofern, als bei denselben gesättigte

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372.
[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1890.

Lösungen zur Anwendung kamen. Dadurch ergeben sich für die Potentiale der gelösten und nicht dissociierten Komponenten noch zwei weitere Gleichungen, welche sich auf die Form bringen lassen $n_a = Nl_a$ und $n_b = Nl_b$, unter l_a und l_b zwei nur von Temperatur und Druck abhängende Grössen verstanden[1]).

4. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von den beiden Lösungsmitteln, welche sich wechselseitig nicht lösen sollen, seien N und N' g-Molekeln gegeben; in dem ersten seien n, in dem zweiten n' g-Molekeln eines dritten Körpers gelöst. Gleichgewicht ist vorhanden, wenn

$$M(p, T) + RT \log \frac{n}{N} = M'(p, T) + RT \log \frac{n'}{N'}$$

Die Brüche n/N und n'/N' bezeichnen wir als die Löslichkeitskoëffizienten des dritten Körpers. Setzen wir sie gleich λ und λ', so ergiebt sich:

$$\log \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{1}{RT} \left\{ M'(p, T) - M(p, T) \right\}.$$

Das Verhältnis der Löslichkeiten bleibt dasselbe, welches auch die Konzentrationen, d. h. die Werte von n und n', sind. Dies gilt nicht mehr, wenn der gelöste Stoff in dem einen der beiden Lösungsmittel der Dissociation unterworfen ist. Wir nehmen an, dass von den n g-Molekeln des Stoffes, welche sich in dem ersten Lösungsmittel befinden, n_1 nicht dissociiert, n_2 dissociiert seien und zwar so, dass jede Molekel in zwei zerfalle. Wir erhalten dann die Gleichungen:

$$\frac{n_1}{N} \cdot \frac{N'}{n'} = A, \left(\frac{n_2}{N}\right)^2 \cdot \frac{N}{n_1} = B,$$

wo A und B gewisse Funktionen von Druck und Temperatur. Die Löslichkeitskoëffizienten sind:

$$\lambda = \frac{n_1 + n_2}{N} \text{ und } \lambda' = \frac{N'}{n'}.$$

Wir erhalten:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = A + \sqrt{\frac{AB}{\lambda'}}.$$

Bezeichnen wir den Dissociationsgrad des Stoffes in dem ersten Lösungsmittel durch $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, so ergiebt sich:

[1]) Vgl. noch: Arrhenius, diese Zeitschr. 2, 284; 5, 1.

$$x = \sqrt{AB}\,\frac{\sqrt{\lambda'}}{\lambda} = \frac{1}{1+\sqrt{\frac{A}{B}}\,\lambda'}.$$

Der Dissociationsgrad nimmt ab mit wachsender Konzentration.

Noch etwas komplizierter gestalten sich die Verhältnisse in dem von Nernst[1]) behandelten Falle, in welchem der gelöste Körper in beiden Lösungsmitteln der Dissociation unterworfen ist. Wir beschränken uns dabei, mit Beziehung auf die von Nernst ausgeführten Experimentaluntersuchungen, auf die Dissociation einer Molekel in zwei unter sich gleiche. Es seien wieder N und N' die Anzahlen der g-Molekeln, welche von den beiden Lösungsmitteln gegeben sind, n_1 sei die Zahl der normalen, n_2 die Zahl der dissociierten Molekeln in dem ersten Lösungsmittel; n_1' und n_2' haben dieselbe Bedeutung für das zweite Mittel. Bezeichnen wir das Molekulargewicht für die normalen Molekeln durch γ_1, für die durch Dissociation entstehenden durch γ_2, so ist $\gamma_2 = \gamma_1/_2$. Ist R_1 die Konstante des Gasgesetzes für die normalen Molekeln, R_2 dieselbe Konstante für die durch Dissociation gebildeten, so ist $R_1\gamma_1 = R_2\gamma_2$, also $R_2 = 2R_1$. Die Werte der vier in Betracht zu ziehenden Potentiale sind:

$$\mu_1 = M_1(p,T) + R_1 T \log\frac{n_1}{N},\quad \mu_1' = M_1'(p,T) + R_1 T \log\frac{n_1'}{N'},$$

$$\mu_2 = M_2(p,T) + R_2 T \log\frac{n_2}{N},\quad \mu_2' = M_2'(p,T) + R_2 T \log\frac{n_2'}{N'}.$$

Zwischen denselben bestehen die vier Gleichungen:

$$\mu_1 - \mu_1' = 0,\quad \mu_2 - \mu_2' = 0$$
$$\mu_2 - \mu_1 = 0,\quad \mu_2' - \mu_1' = 0.$$

Dieselben sind nicht von einander unabhängig, denn wenn man von der Summe der beiden links stehenden die Summe der beiden rechts stehenden abzieht, so ist das Resultat Null. Die Auflösung der Gleichungen giebt:

$$\frac{n_1}{n_1'} = \frac{N}{N'}\,e^{\frac{M_1' - M_1}{R_1 T}} = \frac{N}{N'}\,l_1;\quad \frac{n_2}{n_2'} = \frac{N}{N'}\,e^{\frac{M_2' - M_2}{R_2 T}} = \frac{N}{N'}\,l_2$$

$$\frac{n_2^2}{n_1} = N\,e^{\frac{M_1 - M_2}{R_1 T}} = Nk;\quad \frac{n_2'^2}{n_1'} = N'\,e^{\frac{M_1'' - M_2}{R_1 T}} = N'k'.$$

---

[1]) Nernst, Gött. Nachr. 1890. Nr. 12.

Die nur von p und T abhängenden Grössen l_1 und l_2 können wir als Teilungskonstanten, die ebenfalls nur von p und T abhängenden Grössen k und k' als Dissociationskonstanten bezeichnen. Zwischen denselben besteht die Beziehung

$$\frac{l_2^2}{l_1} = \frac{k}{k'}.$$

Bezeichnen wir die Dissociationsgrade in den beiden Lösungsmitteln durch

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}$$

so wird: $$\frac{x^2(n_1 + n_2)}{1 - x} = Nk, \quad \frac{x'^2(n_1' + n_2')}{1 - x'} = N'k'.$$

Somit das Teilungsverhältnis:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{x'^2(1 - x)}{x^2(1 - x')} \cdot \frac{Nk}{N'k'}.$$

Da die Dissociationsgrade abhängig sind von der Konzentration, so gilt gleiches von dem Teilungsverhältnis. Von den mannigfachen Ausdrücken, welche für dieses letztere aus den obigen Gleichungen abgeleitet werden können, möge noch der folgende angeführt werden:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{N}{N'} \frac{\sqrt{n_1} + \sqrt{Nk}}{\frac{\sqrt{n_1}}{l_1} + \frac{\sqrt{Nk}}{l_2}}$$

durch welchen das Teilungsverhältnis in seiner Abhängigkeit von der Zahl der normalen Molekeln in dem ersten Lösungsmittel dargestellt wird.

Betrachtet man $n_1, n_2, n_1', n_2', k, k', l_1, l_2$ als Unbekannte, so müssen zu den obigen Gleichungen noch 4 weitere hinzugefügt werden, um ihre Berechnung zu ermöglichen. Nernst hat zu diesem Zwecke die Gesamtzahl der in den beiden Lösungsmitteln enthaltenen g-Molekeln bestimmt $n_1 + n_2 = c_1$, $n_1' + n_2' = c_2'$; ferner betrachtet er k und l_1 als gegeben.

5. Gesetz des osmotischen Druckes.

Dieses Gesetz ist kürzlich von Planck[1]) aus den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik hergeleitet worden. Ich füge im folgenden den auf der Benützung des Potentiales beruhenden Beweis hinzu, welchen ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte. Im Inneren einer von einer halbdurchlässigen Membran umschlossenen Zelle befinde sich eine

---

[1]) Planck, diese Zeitschr. 5, 187.

Lösung, in welcher auf n g-Molekeln des Lösungsmittels $n_1, n_2, n_3 \ldots$ g-Molekeln der gelösten Körper kommen; der Druck sei p; ausserhalb der Zelle stehe das reine Lösungsmittel unter dem Drucke p_0. Ist Gleichgewicht vorhanden, so muss das Potential des Lösungsmittels zu beiden Seiten der Zellwand nach Gibbs[1]) denselben Wert haben, es ergiebt sich somit die Gleichung:

$$M(p, T) - RT\frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n} = M(p_0, T)$$

oder mit Rücksicht auf den für M in Gleichung (5) gegebenen Wert

$$\frac{v}{m}(p - p_0) = \frac{RT}{n}(n_1 + n_2 + \ldots).$$

Verstehen wir unter v das Volumen der Zelle, unter m das Gewicht des in derselben enthaltenen Lösungsmittels, so ist m/n gleich dem Molekulargewicht des Lösungsmittels und demnach $R\frac{m}{n} = 84511$; somit ergiebt sich für den osmotischen Druck $p - p_0 = \pi$ die Gleichung des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes

$$v\pi = 84511\,(n_1 + n_2 + \ldots)\,T.$$

Diesem Resultat entsprechend liegt es nahe, die Ursache des osmotischen Druckes in den Stössen zu suchen, welche von den Molekeln des gelösten Körpers auf die Membran ausgeübt werden. Dass nach dieser von van't Hoff begründeten Anschauung der osmotische Druck in der That gleich ist der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran, ergiebt sich aus der folgenden Überlegung. Die Zelle sei hergestellt aus einer durch die Membran unten verschlossenen Glasröhre, welche mit Salzlösung gefüllt und in ein mit dem Lösungsmittel gefülltes Gefäss gestellt wird. Die freie Oberfläche der Salzlösung wird durch die gegen sie gerichteten Stösse gehoben, bis der Druck der gehobenen Säule gleich dem osmotischen durch die Stösse verursachten Druck ist. Der Druck der gehobenen Säule ist aber andererseits gleich der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran, womit die Behauptung bewiesen ist.

Unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck durch die Stösse der Molekeln gegen die halbdurchlässige Membran, beziehungsweise gegen die freie Oberfläche der Flüssigkeit hervorgebracht werde, ergiebt sich aber andererseits:

---

[1]) Gibbs, Transactions of the Connecticut. Ac. 3, 138.

$$\pi = \frac{1}{3}\,\frac{n_1 \mu_1 g_1^2 + n_2 \mu_2 g_2^2 + \cdots}{v},$$

wo μ das Molekulargewicht, g die Geschwindigkeit der gelösten Molekeln. Ist diese letztere dieselbe wie im Gaszustande, so ist das Gesetz identisch mit dem entsprechenden Gesetze der Gastheorie. Der Unterschied zwischen einem freien und einem in Lösung befindlichen Gase würde dann wesentlich durch die verschiedene Länge der freien Wege begründet sein.

Wir geben endlich noch zwei Anwendungen der Potentialtheorie, welche nicht eben so sicher erscheinen, wie die im vorhergehenden behandelten, da sie zwei weitere Annahmen von einigermassen hypothetischer Natur notwendig machen. Die erste Annahme besteht darin, dass wir die Potentialtheorie auch für solche Veränderungen als gültig betrachten, welche zu labilen Zuständen der Über- oder Untersättigung führen. Die zweite Annahme ist, dass die in den Gleichungen (4) gegebenen Ausdrücke auch für die Potentiale gesättigter Lösungen gelten, vorausgesetzt, dass die gelösten Körper in dem Lösungsmittel nur wenig löslich sind.

6. Erniedrigung der Löslichkeit.

Wir betrachten mit Nernst[1]) zwei Flüssigkeiten a und b, welche nur wenig in einander löslich sind; schichten wir dieselben über einander, so bilden sich zwei Lösungen, von welchen die eine auf n_a g-Molekeln von a ν_b g-Molekeln von b, die zweite auf n_b g-Molekeln von b ν_a g-Molekeln von a enthalten möge. Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\mu_a(p,T) - R_a T\frac{\nu_b}{n_a} = M_a(p,T) + R_a T \log\frac{\nu_a}{n_b}$$

$$\mu_b(p,T) - R_b T\frac{\nu_a}{n_b} = M_b(p,T) + R_b T \log\frac{\nu_b}{n_a}.$$

Es mögen nun in der Komponente a irgend welche in b nicht lösliche Körper in geringer Menge gelöst werden; die Folge davon wird sein, dass ein Teil der ν_a g-Molekeln von a, welche bisher in b gelöst waren, nach a zurückwandert; es bildet sich ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Lösungen aus, bei welchem einerseits auf n_a g-Molekeln von a ν_b' g-Molekeln von b, und n_1, n_2, n_3 . . . g-Molekeln der

---

[1]) Diese Zeitschr. 6, 16.

fremden Körper, andererseits auf n_b Molekeln b v'_a Molekeln von a kommen. Die neuen Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\mu_a(p,\,T) - R_a\,T\frac{v'_b + n_1 + n_2\,\ldots}{n_a} = M_a(p,\,T) + R_a\,T\log\frac{v'_a}{n_b}$$

$$\mu_b(p,\,T) - R_b\,T\frac{v'_a}{n_b} = M_b(p,\,T) + R_b\,T\log\frac{v'_b}{n_a}.$$

Die Verbindung dieser Gleichungen mit den vorhergehenden giebt:

$$\frac{v_b - v'_b - (n_1 + n_2 + \ldots)}{n_a} = -\log\frac{v'_a}{v_a} = -\frac{v_a - v'_a}{v_a}.$$

Vernachlässigt man $\dfrac{v_b - v'_b}{n_a}$, so ergiebt sich

$$\frac{v_a - v'_a}{v_a} = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_a}$$

oder allgemeiner mit Benützung der Gleichung (4)

$$\frac{v_a - v'_a}{v'_a} = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_a}$$

und dies ist der von Nernst in einer Reihe von Fällen experimentell bestätigte Satz.

7. Das Henrysche Absorptionsgesetz.

Betrachten wir den in Gleichung (4) gegebenen Ausdruck für das Potential eines in geringer Menge in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes als gültig auch für den Fall der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit, so ergiebt sich durch Gleichsetzen der Potentiale des freien und des absorbierten Gases

$$RT\log p/R + E + T(\mathfrak{A}c_p - H - \mathfrak{A}c_v\log T) = M + RT\log n/N.$$

Hier bezeichnet n die Anzahl der absorbierten Grammmolekeln des Gases, N die Zahl der Molekeln der absorbierenden Flüssigkeit. Setzen wir zur Abkürzung

$$\mathfrak{A}c_p - H - \mathfrak{A}c_v\log T = R\Theta,$$ so ergiebt sich

$$n = Np\frac{e^{\Theta + \frac{E-M}{RT}}}{R}.$$

Soll das Henrysche Gesetz erfüllt sein, so muss in dem Falle eines absorbierten Gases die im allgemeinen von p und T abhängende Funktion M sich auf eine Funktion von T allein reduzieren.

Mit Hilfe desselben Ansatzes ergiebt sich, wie man leicht sieht, auch das Daltonsche Gesetz über die Absorption eines Gasgemenges.

Wir betrachten endlich noch den Fall eines Gases, welches sich bei der Absorption dissociiert. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass jede Molekel des Gases in zwei Teilmolekeln zerfalle. Ist n_1 die Anzahl der nicht dissociierten g-Molekeln in der Flüssigkeit, n_2 die Anzahl der dissociierten, so erhalten wir die beiden Gleichungen

$$n_1 = NAp \text{ und } \frac{n_2^2}{n_1} = NB$$

wo A allein abhängig ist von der Temperatur, B von Temperatur und Druck. Hiernach ergiebt sich für die Gesamtzahl der absorbierten g-Molekeln der Wert

$$n_1 + n_2 = NAp\left(1 + \sqrt{\frac{B}{Ap}}\right),$$

dieselbe ist dem Drucke nicht mehr proportional.

Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze über spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes.[1]

Von

E. Riecke.

In dem genannten Aufsatze habe ich als Beispiel für ein aus einer einzigen chemischen Komponente bestehendes System den Phosphor behandelt. Dabei habe ich zunächst einen Irrtum zu berichtigen; ich habe die Übergangswärme zwischen flüssigem gelbem und rotem Phosphor positiv genommen, während thatsächlich bei diesem Übergang Wärme frei wird, entsprechend einem negativen Vorzeichen der Zahl von $880\,K$. Dadurch erhalten die beiden auf S. 413 unten angegebenen Richtungstangenten die Werte $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{24} = 623$ und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{14} = 0{\cdot}135$. Die auf S. 414 stehende Figur wird kaum in bemerkbarer Weise geändert; nur die in B gezogene Tangente BG der Übergangskurve wird statt nach oben ein klein wenig mehr nach unten gerichtet sein. Nun erheben sich aber gegen die ganze durch jene Figur repräsentierte Auffassung des Phasenzusammenhanges gewichtige Bedenken, welche durch einige Bemerkungen, die Herr Bakhuis Roozeboom die Freundlichkeit hatte, mir brieflich mitzuteilen, noch erheblich vermehrt wurden.

Betrachten wir zunächst die Grenzkurve zwischen flüssigem und rotem Phosphor; bezeichnen wir diese beiden Phasen wie früher durch 2 und 4, die entsprechenden Potentiale durch μ_2 und μ_4, so ist die Gleichung der Grenze gegeben durch $\mu_2 = \mu_4$. Lassen wir den Druck konstant und gehen wir von der Grenze ab um den Temperaturzuwachs dT, so sind in dem neuen Punkte die Werte der Potentiale $\mu_2' = \mu_2 + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT$, $\mu_4' = \mu_4 + \frac{\partial \mu_4}{\partial T} dT$, oder da allgemein $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{\eta}{m}$, $\mu_2' = \mu_2 - \frac{\eta_2}{m_2} dT$, $\mu_4' = \mu_4 - \frac{\eta_4}{m_4} dT$; hier sind $\frac{\eta_2}{m_2}$ und $\frac{\eta_4}{m_4}$ die auf das Gramm bezogenen Entropieen des flüssigen und des roten Phosphors. Nun voll-

[1] Diese Zeitschr. **6**, 411. 1890.

zieht sich der natürliche Prozess stets so, dass $\mu_2' dm_2 + \mu_4' dm_4 < 0$, oder, da $dm_2 + dm_4 = 0$, so, dass $(\mu_2' - \mu_4') dm_2 < 0$. Setzen wir für μ_2' und μ_4' ihre Werte, so ergiebt sich für dm_2 die Bedingung:

$$-\left(\frac{\eta_2}{m_2} - \frac{\eta_4}{m_4}\right) dm_2 dT < 0.$$

Nun ist $\frac{\eta_2}{m_2} - \frac{\eta_4}{m_4}$ die Wärme, welche konsumiert wird, so oft 1 g aus der Phase 4 des roten Phosphors übergeht in die Phase 2 des flüssigen, dividiert durch die absolute Temperatur:

$$\frac{\eta_2}{m_2} - \frac{\eta_4}{m_4} = \frac{Q_{42}}{T}.$$

Der Ausdruck

$$(\mu_2' - \mu_4') dm_2 = -\frac{Q_{42}}{T} dT dm_2$$

ist somit negativ, wenn dm_2 positiv ist. In dem Gebiete, welches von der Grenzkurve an gerechnet nach der Seite der höheren Temperaturen liegt, muss also der natürliche Prozess so verlaufen, dass aller Phosphor aus dem Zustand des roten in den Zustand des flüssigen Phosphors übergeht. Gleichzeitig ist in dem betreffenden Gebiete das Potential des roten Phosphors grösser als das des flüssigen $\mu_4' > \mu_2'$. So lange es sich um das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen einer Komponente handelt, ist allgemein bei Temperaturen über der Temperatur des Gleichgewichts diejenige Phase stabil, welche sich unter Wärmebindung herstellt; gleichzeitig ist stets das Potential der stabilen Phase kleiner als das Potential der labilen. Mit diesen Sätzen, welche mit Notwendigkeit aus den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik folgen und welche durch die Erfahrung ausnahmslos bestätigt werden, steht der Phosphor in Widerspruch, sobald man die Annahme macht, dass bei einer absoluten Temperatur von 499° eine Grenze zwischen flüssigem und rotem Phosphor besteht, wie dies in meiner früheren Mitteilung geschehen ist.

Eine analoge Bemerkung gilt mit Bezug auf die Tangente *BG*, welche auf Grund dieser letzteren Annahme an die Grenzkurve zwischen rotem und dampfförmigem Phosphor zu ziehen sein würde. Unterhalb derselben, d. h. nach der Seite der niedrigeren Temperaturen, müsste der Dampf in labilem, oberhalb derselben in stabilem Zustande sich befinden. Die Fläche $\mu_1 = \mu_1(p, T)$, welche durch das Potential der dampfförmigen Phase bestimmt wird, müsste unterhalb jener Tangente höher liegen, als die durch das Potential μ_4 des roten Phosphors gegebene Fläche; oberhalb der Tangente würde dieses Verhältnis sich

umkehren. Nun schneiden sich aber die Flächen μ_4 und μ_1 jedenfalls in der Linie EF, welche den beobachteten Dampfspannungen des roten Phosphors entspricht; oberhalb dieser Linie muss der allgemeinen Theorie zufolge der Dampf stabil, das Potential μ_1 kleiner als μ_4 sein; die letztere Fläche müsste somit in der Tangente BG und in der Linie EF die Fläche μ_1 im selben Sinne durchschneiden; sie müsste zwischen BG und EF eine Falte und mit μ_1 eine dritte Linie gemeinsam haben, was bei dem einfachen Charakter der in Frage stehenden Flächen nicht möglich sein dürfte. Es ergiebt sich aber hieraus weiter, dass eine Verbindung des Punktes B mit der Dampfspannungskurve des roten Phosphors in der früher angedeuteten Weise nur möglich ist, wenn die Tangente BG von B aus im Sinne wachsender Temperaturen verläuft; da aber der zu Anfang gegebenen Berichtigung zufolge BG umgekehrt nach kleineren Temperaturen gehen müsste, so würde die von B ausgehende Grenze zwischen rotem und gasförmigem Phosphor von der Kurve der beobachteten Dampfspannungen getrennt durch die oben erwähnte dritte Schnittlinie mit negativem Werte von $\frac{dp}{dt}$, entsprechend einer Wärmebindung beim Übergang von dampfförmigem in roten Phosphor. Das Gebiet des stabilen roten Phosphors würde auf diese Weise in zwei völlig getrennte Stücke zerfallen, und diese würden voneinander durch einen Streifen getrennt sein, in welchem der Theorie zufolge Phosphordampf beziehungsweise flüssiger Phosphor als stabile Zustände bestehen müssten. Thatsächlich aber würden jene Phasen in dem betrachteten Gebiete den Charakter labiler Zustände besitzen.

Die frühere Annahme, dass bei einer absoluten Temperatur von 499° eine Grenze zwischen rotem und flüssigem Phosphor existiere, führt hiernach zu einer solchen Häufung von Widersprüchen und Unwahrscheinlichkeiten, dass sie als unhaltbar betrachtet werden muss.

Herr Bakhuis Roozeboom hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass er schon vor längerer Zeit eine Anschauung über die Natur des Phosphors aufgestellt hat, bei welcher alle im Vorhergehenden hervorgehobenen Schwierigkeiten wegfallen[1]). Er betrachtet als die einzigen beobachteten stabilen Zustände des Phosphors den roten Phosphor und den Phosphordampf; die Grenzkurve zwischen diesen Zuständen wird gegeben durch die beobachteten Dampfspannungen über rotem Phosphor; sie kann den Beobachtungen von Troost und Hautefeuille entsprechend dargestellt werden durch die Formel:

[1]) Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 6, 272. 1887.

$$\log p = -45{\cdot}01 + 16{\cdot}28 \log T - \frac{832}{T},$$

in welcher die *log* gewöhnliche Briggische Logarithmen bezeichnen.

Alle beobachteten Zustände des flüssigen und des festen gelben Phosphors sind nach der Anschauung des Herrn Roozeboom labile Zustände; sie können aus dem stabilen Phosphordampfe hervorgehen dadurch, dass seine Temperatur unter die Sättigungstemperatur über rotem Phosphor erniedrigt wird, ohne dass eine Kondensation zu rotem Phosphor erfolgt. Wird bei fortdauernder Wärmeentziehung die Temperatur des unterkühlten Dampfes gleich der Sättigungstemperatur über flüssigem Phosphor, so kondensiert sich der Dampf und der gebildete flüssige Phosphor geht schliesslich bei fortgesetzter Wärmeentziehung in festen gelben Phosphor über. Die Kurve der Dampfspannung über flüssigem Phosphor würde in der ganzen Ausdehnung der Beobachtungen labile Zustände des Phosphordampfes und des flüssigen Phosphors begrenzen. Herr Roozeboom hat aber darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden Dampfspannungskurven über rotem und flüssigem Phosphor sich möglicherweise durchschneiden können. In der That, wenn man für die Dampfspannung über flüssigem Phosphor die früher benutzte Formel ansetzt:

$$\log p = -2{\cdot}450 + 2{\cdot}064 \log T - \frac{1530}{T},$$

so ergeben sich für die Koordinaten des Schnittpunktes die allerdings ziemlich unsicheren Werte:

$$T = 818^{\circ} \text{ (absolut)}, \; p = 31 \text{ Atm.}$$

In dem so bestimmten Punkt C würde dann Gleichgewicht bestehen zwischen Phosphordampf, flüssigem Phosphor und rotem Phosphor, es würde durch denselben eine dritte Grenzlinie zwischen flüssigem und rotem Phosphor hindurchgehen und die Phase des flüssigen Phosphors würde stabil sein in dem Raume, welcher durch diese letztere Kurve und die über C hinaus verlängerte Dampfspannungskurve des flüssigen Phosphors begrenzt wird, d. h. bei Temperaturen über 818° (absolut) und Drucken von mehr als 31 Atmosphären. Es könnte allerdings sein, dass der Punkt C mit der Temperatur von 818° bereits oberhalb der kritischen Temperatur des flüssigen Phosphors läge, so dass der Unterschied zwischen diesem und dem gasförmigen Phosphor aufgehoben sein würde. In diesem Falle würde auch der flüssige Phosphor nirgends in stabiler Form existieren, Phosphordampf und roter Phosphor die einzigen stabilen Phasen sein.

In der in meiner früheren Mitteilung gezeichneten Figur ist nach den im Vorhergehenden enthaltenen Betrachtungen und in Übereinstimmung mit der von Herrn Roozeboom aufgestellten Ansicht die zwischen flüssigem und rotem Phosphor gezeichnete Grenzlinie wegzulassen; es fällt dann natürlich auch der Punkt B und die von demselben auslaufende Tangente, sowie der schematische Kurvenzweig BE fort. Die Dampfspannungskurve EF über rotem Phosphor ist die einzige Grenzlinie zwischen stabilen Phasen; die Dampfspannungskurve ABD des gelben Phosphors, sowie die von A auslaufende Grenze zwischen festem gelbem und flüssigem Phosphor verlaufen durchaus in einem Gebiete labiler Zustände.

Mit Bezug auf die Formeln für die Dampfspannungen des Phosphors, welche im vorhergehenden benutzt worden sind, muss noch bemerkt werden, dass sie die beobachteten Werte nur mit einer mässigen, für die vorliegenden Zwecke immerhin genügenden Genauigkeit wiedergeben. Die positiven Werte, welche die Faktoren von $lg\,T$ besitzen, zeigen an, dass den Formeln eine theoretische Bedeutung nicht zuzuschreiben ist.

Über die Dissociationsgesetze in Gasen.

Von

A. J. Swart.

(Nach der holländischen Dissertation: „De wetten der dissocieerende Gassen" umgearbeiteter Auszug van't Hoffs.)

Die umfassende Arbeit bezweckt die Ableitung der Dissociationsgesetze in Gasen unter Mitberücksichtigung von Volum und Attraktion der Moleküle. Der folgende Auszug enthält das für den Chemiker Wesentliche der Resultate, jedoch in Ableitung und Form möglichst vereinfacht.

I. Änderung der Fundamentalgleichungen.

Bei Berücksichtigung von Molekularvolum und Attraktion sind in den für ideale Gase gültigen Gleichungen folgende zwei Änderungen vorzunehmen:

1. Die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur, das physikalische Grundgesetz also, ändert sich zunächst. Bei Annahme idealen Gaszustandes hat dasselbe für Gemenge bekanntlich folgende Form:

$$pv = T\Sigma R$$

worin R die Gaskonstante für jedes Gemengteil der in Dissociation befindlichen Mischung vorstellt. Dieser Ausdruck wird mit van der Waals abgeändert zu:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = T\Sigma R \tag{1}$$

worin a und b sich resp. auf Molekularattraktion und Volum beziehen.

2. Ähnlich gestaltet sich die Gleichgewichtsbedingung, also das chemische Grundgesetz, um. Stellen wir dasselbe für ideale Gase durch:

$$K - \frac{q}{T} = \Sigma n l C \tag{2}$$

vor[1]), worin n die Molekülzahl, wozu jeder Bestandteil sich an der das

[1]) Es sei bemerkt, dass diese integrierte Form nur unter der nicht vollkommen zutreffenden Annahme von Konstanz in q strenge gültig ist.

Gleichgewicht ermittelnden Reaktion beteiligt, C die betreffenden Konzentrationen sind; hierbei sind die $n l C$-Werte für die reciproken Systeme mit entgegengesetztem Zeichen zu nehmen. K ist eine Integrationskonstante und q schliesslich die innere Umwandlungswärme der halben Molekularmenge in Kilogrammen. Diese Gleichung kann in der gewählten Form beibehalten bleiben; nur ist bei Anwendung zu berücksichtigen, dass, wo für ideale Gase die Konzentration der Quotient von Menge und Volum (v) war, jetzt statt dieses Volums, wie oben, $v-b$ zu nehmen ist, damit das Molekularvolum mit in Rechnung kommt.

Prüfung an Stickstoffperoxyd. Seien im dissociierenden Stickstoffperoxyd $x\,K^0\,NO_2$ neben $1-x\,K^0\,N_2O_4$ vorhanden, so wird die Formel (1) zu:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=T\{x R_{NO_2}+(1-x) R_{N_2O_4}\}$$

worin: $R_{NO_2}=2R_{N_2O_4}$ und also:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=(1+x)RT \tag{3}$$

falls R sich auf $1\,K^0\,N_2O_4$ bezieht.

Die Formel (2) wird sich folgenderweise gestalten:

$$K-\frac{q}{T}=2l\frac{x}{v-b}-l\frac{1-x}{v-b}=l\frac{x^2}{(1-x)(v-b)}, \tag{4}$$

worin q die innere Umwandlungswärme bei Bildung von $46\,K^0\,N_2O_4$ aus NO_2 vorstellt.

Wird nun x aus (3) und (4) eliminiert, so ergiebt sich:

$$(v-b)\frac{2RT-\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)}{\left\{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)-RT\right\}^2}=\frac{e^{\frac{q}{T}-K}}{RT}=\frac{e^{\frac{q}{T}-P}}{T}. \tag{5}$$

Bei Prüfung ist es wesentlich das Ergebnis dieser mit der für ideale Gase gültigen Beziehung zu vergleichen, welche letztere aus (5) erhalten wird, indem a und b gleich Null genommen, also Molekularattraktion und Volum vernachlässigt werden.

Zunächst seien dazu beide Beziehungen in ähnlicher Weise umgestaltet und die beiden gemeinsame Temperaturfunktion durch einen Buchstaben F ersetzt:

$$F=Te^{P-\frac{q}{T}}. \tag{6}$$

Die für ideale Gase gültige Form:

$$Fv\frac{2RT-pv}{(pv-RT)^2}=1,$$

lässt sich zur Berechnung von p umändern, bei Berücksichtigung dass RT sich auf N_2O_4, pv auf das in Dissociation befindliche Gemenge bezieht, und also:

$$\frac{RT}{pv}=\frac{D}{d}=\varrho,$$

worin D und d resp. die (z. B. auf Luft bei 0° und 760 mm bezogenen) Dichten von Gemenge und N_2O_4 sind, somit $d=3{\cdot}178$. Durch diese Substitution wird folgende Form erhalten:

$$F\frac{2\varrho-1}{(1-\varrho)^2}=p.$$

In ähnlicher Weise lässt sich die mehr verwickelte Formel (5) umgestalten. Unter Vernachlässigung der kleinen ab-Werte ergiebt sich zunächst:

$$F(v-b)\frac{2RT-p(v-b)-\frac{a}{v}}{\left\{p(v-b)+\frac{a}{v}-RT\right\}^2}=1$$

und bei Einführung von ϱ:

$$p=F\left(1-\frac{b}{v}\right)\frac{2\varrho-1+\frac{b}{v}-\frac{a}{pv^2}}{\left(1-\varrho-\frac{b}{v}+\frac{a}{pv^2}\right)^2}=F\frac{2\varrho-\alpha}{(\alpha-\varrho)^2}\beta. \qquad (7)$$

Hierin sind α und β wenig von eins verschiedene Werte, welche für idealen Gaszustand zu eins werden. Dieselben sind kurzen Ausdrucks fähig, falls die auf Luft bei 0° und 760 mm bezogene Dichte D zur Bestimmung von v benutzt wird:

$$v=\frac{1}{D}\cdot\frac{T}{273}\cdot\frac{760}{p}=\frac{760\,T}{273\,\varrho\,d\,p}.$$

Also: $$1-\beta=\frac{b}{v}=b\frac{273\,\varrho\,d\,p}{760\,T}=k_1\frac{\varrho\,p}{T} \qquad (7a)$$

und $$\frac{\alpha-1}{1-\beta}=\frac{a}{pbv}-1=\frac{273\,a\,\varrho\,d}{760\,b\,T}-1=k_2\frac{\varrho}{T}-1. \qquad (7b)$$

Die beste Übereinstimmung wird erzielt, indem:

$$\log k_1=7{\cdot}0646 \text{ und } \log k_2=3{\cdot}1673$$

genommen werden. Dies entspricht für b/v, falls $\varrho=1$, $T=273$, $p=760$, einem Wert von 0·00323, d. h. dass etwa ein drittel Prozent des Volums

von nichtdissociiertem Gase bei 0^0 und 760 mm (also 0·9 cm^3 pro Gramm) vom Gesamtvolum abzuziehen ist um dem Molekularvolum möglichst Rechnung zu tragen. Der Wert von a stellt sich bei obiger Wahl auf 0·0162, d. h. im oben beschriebenen Gase ist der vorhandene (atmosphärische) Druck mit anderthalb Prozent zu vermehren um der Molekularanziehung gerecht zu werden.

Anschliessend hieran, sei bemerkt, dass bei den vorliegenden Versuchen, wo der Druck höchstens 760 mm war, die durch β angebrachte Korrektion noch nicht ein drittel Prozent erreicht und also wohl zu vernachlässigen ist. Mit dieser Einschränkung ist demnach folgende Beziehung:

$$p = F\frac{2\varrho - a}{(a-\varrho)^2} \tag{8}$$

anwendbar, was von der durch Natanson[1]) aus empirischen Gründen vorgeschlagenen Beziehung:

$$p = \frac{d - 1·579}{(3·218 - d)^2}\,\text{konst.} = F\frac{2\varrho - 0·994}{(1·013 - \varrho)^2}$$

sich nur insoweit unterscheidet, dass im Zähler und Nenner unserer Formel derselbe Wert a vorkommt, welche sich jedoch mit p, v und T ändert.

Bei Vergleich von Thatsache und Theorie wird am einfachsten der experimentell gefundene p-Wert im zweiten Glied der Gleichung (7) oder, einfacher, (8) eingeführt, dann p berechnet und dieser Wert zum zweitenmale benutzt, bis die so erhaltene Druckgrösse genügend mit der substituierten stimmt.

Zunächst sei eine Versuchsreihe Natansons (l. c. 466) benutzt, welche bei ungefähr 21^0 ausgeführt wurde. Die beste Übereinstimmung wird erzielt, falls $q = 6585$ und F bei 21^0 auf 18·5 genommen wird. Indem also nach (6):

$$F = Te^{P - \frac{6585}{T}}$$

und, für $T = 294$, $F = 18·5$ wird, bekommt man:

$$18·5 = 294 e^{P - \frac{6585}{294}}$$

somit $$F = \frac{18·5\,T}{294} e^{6585\left(\frac{1}{294} - \frac{1}{T}\right)} = 0·063\,T \times 10^{2858\left(\frac{1}{294} - \frac{1}{T}\right)}$$

also in Logarithmen:

$$\log F = \log T + 8·521 - \frac{2858}{T}.$$

[1]) Wied. Ann. 24, 465.

t	D	$\log F$	p gef.	$F\frac{2\varrho-1}{(1-\varrho)^2}$	$F\frac{2\varrho-\alpha}{(1-\varrho)^2}\beta$
22·2	2·024	1·3081	43·6	42·2	42·1
22·8	2·099	1·3308	62	59·6	59·4
21·7	2·144	1·2916	59·7	57·7	57·5
23·2	2·165	1·345	78·1	79	78·5
23·3	2·173	1·3466	80·6	81·7	81·3
23·2	2·234	1·3432	101·6	101·3	100·8
21·3	2·318	1·2777	117·6	118·7	117·7
22·1	2·399	1·3066	176·2	171·9	169·3
21·7	2·486	1·2923	230·6	233·4	228·2
21·3	2·589	1·2772	327·1	347·2	332·8
21·3	2·599	1·2758	367·1	361·3	344·8
21·6	2·674	1·2873	492·1	526	489
21·8	2·709	1·2956	617·6	639	579·3
20	2·762	1·2314	640·8	733·5	651·1

In zweiter Linie ist die Beobachtungsreihe Natansons[1]), welche sich auf verschiedene Temperaturen bezieht, in ähnlicher Weise benutzt. Nur wurde jetzt für q statt 6585 die etwas kleinere Zahl 6525 gewählt, wodurch:

$$\log F = \log T + 8\cdot 439 - \frac{2834}{T}.$$

t	$\log F$	D	p gef.	$F\frac{2\varrho-1}{(1-\varrho)^2}$	$F\frac{2\varrho-\alpha}{(\alpha-\varrho)^2}\beta$
0	0·4928	2·4832	38	36·6	36·5
0	0·4928	2·6732	86·6	84·2	83·2
0	0·4928	2·8201	172·5	190	182·5
0	0·4928	2·9028	250·7	343·7	317·4
18	1·164	2·7318	491·6	532·3	491·7
19·8	1·2269	2·7213	517	580·5	532
16·2	1·0989	2·7791	556·5	596·8	542·5
19·3	1·2111	2·7702	639·2	734·3	654·8
49·7	2·1647	1·6634	26·8	30·5	30·7
49·4	2·1553	1·7918	93·8	95·9	95·4
49·7	2·1641	1·8945	182·7	171·9	171·2
50·6	2·1887	1·9491	261·4	234	232·2
50·1	2·1767	2·1364	497·8	482	473·7
73·8	2·8059	1·6311	49·7	71·8	70·9
74·2	2·815	1·6415	64·8	92·2	90·5
73·5	2·7997	1·6323	67·7	72·5	72·1
73·7	2·8044	1·66	107·6	124·6	122·5
73·8	2·8053	1·6784	164·6	161·2	160·1
74·1	2·8128	1·7377	302	296·2	294
73·2	2·7914	1·8178	504·1	485·3	480·6

[1]) Wied. Ann. 27, 613.

t	$\log F$	D	p gef.	$F\frac{2\varrho-1}{(1-\varrho)^2}$	$F\frac{2\varrho-\alpha}{(\alpha-\varrho)^2}\beta$
73·5	2·7978	1·8562	633·3	609·4	604·2
100·1	3·4146	1·6132	142·3	136·5	135·5
99·7	3·4045	1·6266	202·2	251·3	248·2
100·2	3·4161	1·6462	371·3	403·9	381·2
100	3·4119	1·664	521	536·9	526·8
99·4	3·3974	1·6847	658·3	686	682·2
99·8	3·4073	1·6818	675·4	673	659·6
99·9	3·4105	1·6927	732·5	767·8	750

Die von Natanson bei Temperaturen über 100° gemachten Beobachtungen sind unerwähnt geblieben, weil ungenügende Übereinstimmung mit den berechneten p-Werten sich ergab. Ursache davon ist, dass die Dissociation bei diesen Versuchen fast vollständig war und auch, dass F solche hohe Werte erreicht, z. B. 10000 bei 129°, dass ein kleiner Fehler der Densitätsbestimmung beträchtlichen Einfluss auf p hat. Ausserdem wird die durch unsere Gleichung eingeführte Korrektion bei hoher Temperatur gering. Wir können also diesbezüglich auf die von Natanson[1]) mit der einfachen Formel durchgeführte Rechnung verweisen.

Die sonstigen Beobachtungen über Stickstoffperoxyd von Deville und Troost[2]), Mitscherlich und Müller[3]) sind zur Beurteilung unserer Formel derart benutzt, dass statt des Drucks die Dichte berechnet wurde, was noch bei beträchtlicher Abweichung zwischen den p-Werten öfters zu befriedigender Übereinstimmung führt. Zum Vergleich sind die mit der einfachen Formel erhaltenen Werte neben den anderen gestellt.

Unsere Beziehung, worin jetzt die durch β eingeführte Korrektion unberücksichtigt bleiben kann:

$$Te^{p-\frac{q}{T}}\frac{2\varrho-\alpha}{(\alpha-\varrho)^2}=p$$

ist dazu folgenderweise umgestaltet:

$$\log\frac{2\varrho-\alpha}{(\alpha-\varrho)^2}=\log p-\log T-\frac{P}{2\cdot303}+\frac{q}{2\cdot303\,T}=-P'+\frac{q}{2\cdot303\,T},$$

dabei ist also die, verhältnismässig geringe, Abänderung von $\log T$ vernachlässigt. Da sämtliche Versuche sich auf denselben (atmosphärischen)

[1]) Wied. Ann. **27**, 616.
[2]) Compt. rend. **64**, 237.
[3]) Pogg. Ann. **29**, 220; Lieb. Ann. **122**, 15.

Druck bezogen, behält P' denselben Wert 9 bei, während $\frac{q}{2 \cdot 303}$ auf 3150 genommen wurde, was $q = 7250$ entspricht.

Es lässt sich so die α und ϱ enthaltende Funktion bestimmen; nehmen wir:

$$\frac{(\alpha - \varrho)^2}{2\varrho - \alpha} = C$$

woraus

$$\varrho = \alpha + C - \sqrt{C(C + \alpha)}.$$

Die gefundenen ϱ-Werte könnten zunächst zur Bestimmung von α dienen nach (7a) und (7b), dann diese Grössen in die Gleichung eingeführt und so ϱ berechnet werden u. s. w. Folgende Tabelle enthält das Resultat:

Temp.	$9 - \frac{3150}{T}$	D beob.	D berechnet $\frac{2\varrho - 1}{(1-\varrho)^2}$	D berechnet $\frac{2\varrho - \alpha}{(\alpha - \varrho)^2}$
135	1·28	1·6	1·608	1·609
121·8	1·021	1·64	1·621	1·629
121·5	1·015	1·62	1·621	1·629
111·3	0·803	1·65	1·643	1·649
100·25	0·561	1·72[1])	1·685	1·69
100·1	0·557	1·68	1·685	1·693
100	0·555	1·71	1·685	1·694
90	0·322	1·72	1·744	1·745
84·4	0·187	1·83	1·786	1·791
80·6	0·092	1·8	1·821	1·827
77·4	0·01	1·85	1·855	1·864
68·8	$\bar{9}$·784	1·99	1·968	1·972
66	9·708	2·03	2·01	2·014
60·2	9·546	2·08	2·105	2·109
55	9·396	2·2	2·197	2·203
49·7	9·239	2·34	2·296	2·307
49·6	9·236	2·27	2·296	2·307
45·1	9·098	2·4	2·383	2·397
39·8	$\bar{8}$·93	2·46	2·483	2·498
35·4	8·786	2·53	2·563	2·578
35·2	8·78	2·66	2·567	2·582
34·6	8·759	2·62	2·57	2·592
28·7	8·559	2·8	2·678	2·694
27·6	8·521	2·7	2·695	2·712
26·7	8·498	2·65	2·706	2·722

II. Anwendung der erhaltenen Gleichung.

A. Der Spannungskoeffizient.

Mit obigem Ausdruck wird die Grösse $\frac{1}{p}\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v$ bezeichnet, welche bekanntlich für den idealen Gaszustand sich auf $\frac{1}{T}$ herausstellt.

[1]) Diese Beobachtung rührt von Mitscherlich, die anderen von Deville her.

Für das dissociierende Stickstoffperoxyd lässt sich die betreffende Grösse einfach bestimmen, indem die beiden Gleichungen:

$$pv = (1 + x)RT \text{ und } K - \frac{q}{T} = l\frac{x^2}{v(1-x)}$$

nach T, v konstant, differentiiert werden; erstere giebt dann:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{T} + \frac{1}{x+1}\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_v$$

während aus der zweiten hervorgeht:

$$\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_v = \frac{(x - x^2)\,q}{(2-x)\,T^2}$$

also:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{T}\left\{1 + \frac{q\,(x - x^2)}{T(2 + x - x^2)}\right\}$$

Der Spannungskoeffizient ändert sich also durch Hinzufügung einer Funktion vom dissociierten Anteil x, welche für $x = 0$ und $x = 1$, wie zu erwarten, gleich Null wird.

Eine einfache Änderung tritt ein, falls auch die Molekularwirkung berücksichtigt wird; p ist dann durch $p + \frac{a}{v^2}$ zu ersetzen und demnach ist obiger Ausdruck für den Spannungskoeffizienten mit $\left(1 + \frac{a}{pv^2}\right)$ zu multiplizieren.

Wichtig ist es schliesslich, durch ein Zahlenbild den Einfluss der Dissociation vor Augen zu haben; es wurde deshalb für Stickstoffperoxyd bei 20° der Wert $1 + \frac{q\,(x - x^2)}{T(2 + x - x^2)} = C$ bestimmt, wobei q nach früherem auf 6525 genommen wurde:

x	C
0 und 1	1
0·1 „ 0·9	1·96
0·2 „ 0·8	2·65
0·3 „ 0·7	3·12
0·4 „ 0·6	3·39
0·5	3·48

Der Maximalwert tritt ein, falls $x = \frac{1}{2}$, d. h. die Hälfte dissociiert ist, und erreicht fast $3\frac{1}{2}$ mal die gewöhnliche Grösse für Gase.

B. Der Ausdehnungskoeffizient.

Hierbei handelt es sich um den Wert $\frac{1}{v}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$, welcher für ideale Gase ohne Dissociation bekanntlich wiederum $\frac{1}{T}$ ist.

Für Stickstoffperoxyd findet man in obiger Weise, durch Differentiieren der Grundgleichungen:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{T} + \frac{1}{(1+x)}\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p$$

und:
$$\frac{q}{T^2} = \frac{2-x}{x-x^2}\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p - \frac{1}{v}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

woraus:
$$\frac{1}{v}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{T}\left\{1 + \frac{x-x^2}{2}\left(\frac{q}{T}+1\right)\right\}$$

Also auch hier Zunahme durch Hinzutreten einer x-Funktion, welche für $x=0$ und $x=1$ gleich Null wird. Folgende Tabelle gestattet wiederum einen Einblick in die Zahlenverhältnisse, indem $1+\frac{x-x^2}{2}\left(\frac{q}{T}+1\right)$ für 20° ausgerechnet wurde:

x	C
0 und 1	1
0·1 „ 0·9	2·05
0·2 „ 0·8	2·86
0·3 „ 0·7	3·45
0·4 „ 0·6	3·8
0·5	3·91

Der Maximalwert fällt auch hier mit halber Zersetzung zusammen, welche bei Atmosphärendruck zwischen 50° und 60° eintritt; der Ausdehnungskoeffizient übersteigt dabei den Spannungskoeffizienten und erreicht fast das vierfache des normalen Werts.

C. Der kritische Punkt.

Indem die Mitberücksichtigung von Molekularvolum und Attraktion beim Vorhergehenden nur kleine Änderungen veranlasste, weil die vorhandenen Betrachtungen sich auf genügend verdünnten Gaszustand beziehen, ist es beim jetzt zu betrachtenden kritischen Zustand ganz anders. Nur lässt sich erwarten, dass eben hier, wo Molekularvolum und Attraktion eine hervorragende Rolle zu spielen anfangen, auch die Fehler unserer Grundgleichungen, welche nur annähernde Richtigkeit beanspruchen, ziemlich starke Abweichungen veranlassen werden.

Zunächst, und das ist wesentlich, lässt sich die Existenz des kritischen Punkts aus unseren Gleichungen vorhersehen, was bekanntlich mit den nur für idealen Gaszustand gültigen Beziehungen nicht der Fall ist. Unter den auf Stickstoffperoxyd bezüglichen Isothermen, welche also die Beziehung zwischen p und v bei bestimmter Temperatur an-

geben, ist eine „die kritische Isotherme“, die sich durch Besitz eines Wendepunkts auszeichnet, wofür also in einem Punkte die Bedingungen:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = 0 \text{ und } \left(\frac{\delta^2 p}{\delta v^2}\right)_T = 0$$

erfüllt sind. Durch diese Bedingungen sind gleichzeitig die sogenannten kritischen Konstanten (Druck, Temperatur und Volum einer bestimmten Menge) gegeben.

Werden die Gleichungen:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + x) R T \text{ und } l \frac{(v - b)(1 - x)}{x^2} = \frac{q}{T} - K$$

nach v, T konstant, differentiiert, so entsteht:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v} - \frac{2a}{v^3}\right)(v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) = R T \left(\frac{\delta x}{\delta v}\right)_T \text{ und } \left(\frac{\delta x}{\delta v}\right)_T = \frac{x - x^2}{(2 - x)(v - b)}$$

was durch Elimination von $\left(\frac{\delta x}{\delta v}\right)_T$ ergiebt:

$$\left(\frac{2a}{v^3} - \frac{\delta p}{\delta v}\right)(2 - x)(v - b)^2 = 2 R T \tag{1}$$

also, indem $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = 0$:

$$a(2 - x)(v - b)^2 = v^3 R T \tag{2}$$

Wird nun Gleichung (1) zum zweiten Male nach v differentiiert und auch $\left(\frac{\delta^2 p}{\delta v^2}\right)_T = 0$ eingeführt, so entsteht:

$$-\frac{3}{v} + \frac{2}{v - b} = \frac{1}{2 - x}\left(\frac{\delta x}{\delta v}\right)_T = \frac{x - x^2}{(2 - x)^2 (v - b)}$$

oder:

$$\frac{3b}{v} - 1 = \frac{x - x^2}{(2 - x)^2}$$

woraus, da $x < 1$, hervorgeht, dass $\frac{3b}{v} > 1$ also $\frac{b}{v} > {}^1\!/_3$ sein muss.

Indem nun $2 - x$ als Unbekannte y eingeführt wird, bekommt man:

$$\frac{3b}{v} y^2 + 3y + 2 = 0 \text{ und } y = \frac{v}{2b}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{8b}{3v}}\right)$$

woraus, bei Berücksichtigung von (2):

$$R T = \frac{a(v - b)^2}{2 v^2 b}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{8b}{3v}}\right) \tag{3}$$

Diese Gleichung enthält eine zweite Grenzbedingung für $\frac{b}{v}$ indem $\frac{8b}{3v} < 1$ also $\frac{b}{v} < {}^3\!/_8$ sein muss.

Nun ist für Stickstoffperoxyd durch Nadejdin[1]) die kritische Temperatur auf 171° bestimmt und das kritische Volum auf 2·2 demjenigen des flüssigen Körpers bei 0°, wo dessen Dichte 1·45 ist. Wählen wir, wie früher, das Volum des undissociierten Gases bei 0° und 760 mm als Einheit, so wird das kritische Volum

$$\frac{2{\cdot}2 \times 1{\cdot}293 \times 3{\cdot}178}{1000 \times 1{\cdot}45} = 0{\cdot}00623$$

Nehmen wir $b = 0{\cdot}00223$[2]), so ergiebt sich $\frac{b}{v} = 0{\cdot}358$, was zwischen den Grenzwerten $^1/_3$ und $^3/_8$ liegt.

Die kritische Temperatur ergiebt sich aus (3), indem a, nach Natanson, Troost und Devilles Versuchen, als 0·015[3]) angenommen wird. Bei Anwendung des $+$-Zeichens vor $\sqrt{1 - \frac{8b}{3v}}$ stellt sich RT als 1·68. Nun sind a und b bezogen auf das undissociierte Gas bei 0° und Atmosphärendruck; dessen Druck und Volum sind somit als Einheiten einzuführen, wodurch:

$$273\,R = (1 + a)(1 - b).$$

Somit geht T hervor aus der Beziehung:

$$\frac{(1 + a)(1 - b)}{273}\,T = 1{\cdot}68$$

als 453, d. i. 181° statt des gefundenen 171°.

Bei Anwendung der für $\frac{b}{v}$ gefundenen Grenzwerte:

$$^1/_3 < \frac{b}{v} < {^3/_8}$$

ergiebt sich:
$$\frac{25a}{128b} < RT < \frac{8a}{27b}$$

was 80° und 260° als Grenzwerte für die kritische Temperatur liefert.

III. Die spezifische Wärme.

Die Untersuchung der spezifischen Wärme von dissociierenden Gasen ist von hoher Bedeutung, weil dabei Erscheinungen zu Tage treten, welche die Auffassung der Dissociation als chemischer Vorgang aufs wesentlichste stützen. Vor einigen Jahren haben Berthelot und Ogier[4]) in dieser Richtung die Untersalpeter- und Essigsäure untersucht. Sie bestimmten, wesentlich nach Regnaults Verfahren, die spezifische Wärme bei konstantem (atmosphär.) Druck.

Die Resultate sind in hohem Grade überraschend: die spezifische Wärme der Untersalpetersäure z. B. ist unter 100° viel grösser als die

[1]) Beiblätter 1885, 721.
[2]) Seite 122 wurde 0·00323 genommen.
[3]) Seite 123 findet sich 0·0162.
[4]) Ann. de Chim. (5) **30**, 382, 400.

der anderen Gase; sie sinkt dann, um bei etwa 250° Normalwert zu erreichen. Wir können die so erhaltenen Zahlen an unseren Gleichungen prüfen. Gehen wir dabei von der Gleichgewichtsbedingung:

$$l \cdot \frac{x^2}{(1-x)\,v} = K - \frac{q}{T} \qquad (1)$$

aus, so ist bekanntlich, nach deren Ableitung, q die sogenannte innere Umwandlungswärme der halben Molekularmenge in Kilogrammen, bezieht sich also auf die Bildung von $46\,K^0\,N_2\,O_4$ aus NO_2, falls dieselbe ohne äussere Arbeitsaufnahme vor sich geht.

Eine wesentliche Vereinfachung wird nun erzielt, falls auch in unsere Beziehung zwischen Druck und Volum die halbe Kilogrammmolekularmenge eingeführt wird. Falls der Druck in Kilogrammen pro mr², das Volum in mr³ ausgedrückt wird, entsteht dann für jedes Gas:

$$A p v = T \qquad (2)$$

worin A das Arbeitsäquivalent $= \frac{1}{423}$. Für das dissociierende Stickstoffperoxyd wird dann:

$$A p v = (1 + x)\,T \qquad (3)$$

erhalten, wo $(1-x)\,46 K^0 N_2 O_4$ und $46\,x\,K^0 NO_2$ neben einander sind.

Was zunächst nun die spezifische Wärme bei konstantem Volum (C_v pro $46\,K^0$) betrifft, dieselbe lässt sich auffassen als Summe von derjenigen (C_v'), welche ohne Dissociation sich zeigen würde und der Dissociationswärme $\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_v q$. Nun ist nach (1):

$$\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_v = \frac{(x - x^2)\,q}{(2-x)\,T^2}$$

also:

$$C_v = C_v' + \frac{(x - x^2)\,q^2}{(2-x)\,T^2}.$$

Die Differenz $C_v - C_v'$ kann sehr bedeutend sein; da q nach früherem 6525 ist, wird für 20°:

$$C_v = C_v' + 490\,\frac{x - x^2}{2 - x}$$

also für Maximalwerte von $\frac{x - x^2}{2 - x}$, d. i. für $x = 0{\cdot}6$:

$$C_v = C_v' + 83{\cdot}7.$$

Wo nun C_v' für dreiatomige bis sechsatomige Gase unweit 4 liegt, wird die spezifische Wärme durch die Dissociation bis um das 20-fache erhöht.

Bei konstantem Druck ergiebt sich die spezifische Wärme (C_p) ebenfalls als Summe, jetzt von C_p' und der Dissociationswärme. Letztere stellt sich heraus auf $\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p$, multipliziert mit innerer Dissociations-

wärme q und äusserer Arbeitsleistung, welche sich in Kalorien nach (2) als T ergiebt; also:

$$C_p = C_p' + \left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p (q + T).$$

Nun ist nach (1): $\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p \left(\frac{2 - x}{x - x^2}\right) - \frac{1}{v}\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{q}{T^2}$

und nach (3):

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{Ap}\left\{(1 + x) + T\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p\right\} = v\left\{\frac{1}{T} + \frac{1}{1 + x}\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p\right\}$$

also:
$$\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p \frac{2}{x - x^3} = \frac{1}{T^2}(q + T)$$

wodurch:
$$C_p = C_p' + \frac{x - x^3}{2}\left(\frac{q}{T} + 1\right)^2.$$

Auch hier also ändert die Dissociation die spezifische Wärme sehr bedeutend.

Zur Prüfung wird C_p' berechnet unter Annahme, dass die spezifische Wärme ohne Dissociation derjenigen eines gleichen Luftvolums entsprechen würde[1]); also:

$$C'_p = 46\,\frac{0{\cdot}2375}{d} = \frac{11}{d},$$

worin d die Dichte des Gases, 0·2375 die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck pro Kilo. Indem die Dichte zwischen 3·178 und 1·589 sich ändert, würde C'_p von 3 auf 7 steigen, dabei jedoch durch einen Maximalwert, für x ungefähr 0·6, gehend, was bei Atmosphärendruck einer Temperatur zwischen 60° und 70° entspricht und unter Annahme von $q = 6525$ auf eine über 80 liegende spezifische Wärme weist.

Bei den von Berthelot und Ogier ausgeführten Versuchen ist die Temperatur des Kalorimeters anfangs 27°, und das durchgeleitete Stickstoffperoxyd auf 66° bis 293° erhitzt. Wird die so abgegebene Wärmemenge durch Gewicht und Temperaturintervall geteilt, so ergiebt sich eine sogenannte mittlere spezifische Wärme, die jedoch nach obigem keineswegs derjenigen bei mittlerer Temperatur entsprechen wird. Dennoch sind die erhaltenen Zahlen in dieser Weise benutzt und damit folgende Formel aufgestellt:

zwischen 27°—200° 95·1 — 0·28 t
„ 200°—300° 8·43 — 0·07 (t — 253).

Unsere Beziehung stimmt damit selbstverständlich nicht; zur Prü-

1) Der so erhaltene Wert ist wohl für ein drei- bis sechsatomiges Gas etwas klein.

fung ist dieselbe zunächst zwischen den von Berthelot gewählten Endtemperaturen zu integrieren, was unter einigen vereinfachenden Annahmen folgendermassen ausführbar ist:

Kehren wir zur Anfangsform:

$$C_p = C'_p + \left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_p (q + T)$$

zurück, und nehmen wir C'_p und $q + T$ konstant, so wird die von Berthelot gefundene mittlere spezifische Wärme:

$$C'_p + \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}(q + T)$$

worin C'_p und T sich auf die mittlere Temperatur $\frac{t_2 - t_1}{2}$ beziehen.

Nehmen wir $q = 6525$ und berechnen wir $x_2 - x_1$ nach:

$$x_2 - x_1 = D\left(\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1}\right)^{1)}$$

so wird folgende Tabelle erhalten:

t_1	t_2	$\frac{1}{46} C'_p$	$x_2 - x_1$	$\frac{1}{46} C_p$ gef.	$\frac{1}{46} C_p$ ber.
26·5	66·7	0·099	0·412	1·625	1·619
27·6	104·1	0·115	0·724	1·442	1·525
29	150·6	0·119	0·806	1·115	1·114
29	198·6	0·12	0·811	0·858	0·837
29	253·1	0·12	0·811	0·693	0·665
27·6	289·1	0·119	0·821	0·65	0·593[2]).

Wenden wir uns schliesslich zum Quotient der spezifischen Wärmen:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C'_p + \frac{x - x^3}{2}\left(\frac{q}{T} + 1\right)^2}{C'_v + \frac{x - x^2}{2 - x}\left(\frac{q}{T}\right)^2}.$$

Offenbar ist $\frac{C_p}{C_v} > 1$ und wird für $x = 0$ und $x = 1$ an $\frac{C'_p}{C'_v}$ gleich; während bei Mittelwerten von x, da $q = 6525$ ist, C'_p und C'_v dagegen unweit 4 liegen, ohne bedeutende Fehler als Ausdruck benutzt werden kann:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{2 + x - x^2}{2}\left(1 + \frac{T}{q}\right)^2,$$

um so mehr da, wie nachher sich zeigen wird, $\frac{C_p}{C_v}$ nicht viel von $\frac{C'_p}{C'_v}$ verschieden ist.

---

[1]) Nach S. 126 aus der $\frac{2\varrho - 1}{(1-\varrho)^2}$ Formel.

[2]) Hier kommt der zu klein gewählte C'_p-Wert zur Geltung.

IV. Die Schallgeschwindigkeit.

Die oben erhaltene Beziehung lässt sich hier unmittelbar anwenden, bei Berücksichtigung der Beziehung, welche zwischen Schallgeschwindigkeit (S) und Quotient der spezifischen Wärmen besteht:

$$S^2 = -\frac{C_p}{C_v} v^2 \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T.$$

Für nicht dissociierende Gase haben wir, Luft als Beispiel:

$$pv = R_l T \text{ also } -v^2\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = R_l T = p v_l,$$

also, da $\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}405$ ist:

$$S^2 = 1{\cdot}405\, R_l T = 1{\cdot}405\, p v_l = 1{\cdot}405 \frac{p}{d_l}.\text{[1]} \quad (1)$$

Für Stickstoffperoxyd wird:

$$pv = (1+x) RT \text{ und } l.\frac{x^2}{(1-x)v} = k - \frac{q}{T},$$

also:
$$-v^2\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = \frac{2}{2-x} RT$$

und
$$S^2 = \frac{C_p}{C_v}\frac{2}{2-x} RT. \quad (2)$$

Durch Verbindung von (1) und (2) erhalten wir:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}405\left(\frac{S}{S_l}\right)^2 \frac{2-x}{2}\frac{R_l}{R} = 1{\cdot}405 \times 3{\cdot}178\left(\frac{S}{S_l}\right)^2\frac{2-x}{2},$$

was dem von Natanson[2]) erhaltenen Ausdruck:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}405\left(\frac{S}{S_l}\right)^2 \frac{d}{d_l\left(1 - \frac{(d-\delta_1)(\delta_2 - d)}{\delta_1(\delta_2 - d) + 2\delta_2(d-\delta_1)}\right)}$$

entspricht, nach Substitution der von ihm gewählten empirischen Konstanten δ_1 und δ_2 resp. 1·579 und 3·218 durch 1·589 und 3·178, indem $d = \frac{3{\cdot}178}{1+x}$ genommen wird.

Nachstehende Tabelle umfasst die so ermittelten Werte für $\frac{C_p}{C_v}$:

---

[1]) R_l, v_l, p und d_l sind hier in absoluten Einheiten zu nehmen: wählen wir $\frac{p}{d_l}$ so wird p der Druck in K^0 (10333 pro mr² bei atmosphärischem Druck) multipliziert mit $g = 9{\cdot}8$; d_l das Gewicht in K^0 eines mr³ (1·293 bei 0° und Atmosphärendruck). Für 0° und 760 mm wird dann das bekannte $S = 332$ erhalten.

[2]) Wied. Ann. **24**, 456.

t	p	x	$\frac{S}{S_l}$	$\frac{C_p}{C_v}$ Natanson.	Swart.
22·2	43·6	0·571	0·6144	1·274	1·205
22·8	62	0·515	0·6148	1·267	1·253
21·7	59·7	0·504	0·6135	1·273	1·257
23·3	78·1	0·469	0·6042	1·262	1·248
23·3	80·6	0·463	0·6028	1·261	1·247
23·2	101·6	0·424	0·5955	1·263	1·248
21·3	117·7	0·372	0·5819	1·244	1·231
22·1	176·2	0·326	0·5707	1·233	1·217
21·7	230·6	0·281	0·5618	1·226	1·212
21·3	327·1	0·231	0·5493	1·207	1·192
21·3	367·1	0·227	0·5489	1·209	1·193
21·6	492·1	0·1952	0·5402	1·194	1·176
21·8	617·6	0·1809	0·5328	1·171	1·153
20	641·8	0·1586	0·5287	1·172	1·149

Aus obiger Tabelle erhellt, dass der Quotient $\frac{C_p}{C_v}$ wenig von der Dissociation beeinflusst wird, da für drei- bis sechsatomige Gase resp. 1·27 und 1·17 Mittelwert ist und hier zwischenliegendes gefunden wird. Dies berechtigt unsere am Schluss des vorigen Kapitels erhaltene Beziehung:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{2 + x - x^2}{2}\left(1 + \frac{T}{q}\right)^2,$$

falls x Mittelwerte hat, noch weiter anzuwenden. Indem nach (2):

$$S^2 = \frac{C_p}{C_v}\frac{2}{2 - x} R T$$

und:

$$pv = (1 + x) R T,$$

bekommen wir dann als neuen Ausdruck:

$$S^2 = \left(1 + \frac{T}{q}\right)^2 pv,$$

welchen wir ebenfalls prüfen wollen, indem für Luft wieder:

$$S_l^2 = 1 \cdot 4053\, p v_l,$$

genommen wird. Wir erhalten so:

$$S^2 : S_l^2 = \frac{v_l}{1 \cdot 4053 v}\left(1 + \frac{T}{q}\right)^2 = \frac{1}{1 \cdot 4053 d}\left(1 + \frac{T}{q}\right)^2,$$

worin d die auf Luft bezogene Dichte der Untersalpetersäure.

Folgende Tabelle enthält das Resultat, das bei Vergleich mit Natansons Beobachtungen[1]) erhalten wurde unter Annahme von $q = 6525$:

[1]) Wied. Ann. **24**, 466.

t	p	d	$\frac{S}{S_l}$ gef.	$\frac{S}{S_l}$ ber.
22·2	43·6	2·024	0·629	0·621
22·8	62	2·099	0·615	0·609
21·7	59·7	2·114	0·614	0·607
23·3	78·1	2·165	0·604	0·6
23·3	80·6	2·173	0·603	0·599
23·2	101·6	2·234	0·596	0·591
21·3	117·7	2·318	0·582	0·58
22·1	176·2	2·399	0·571	0·57
21·7	230·6	2·486	0·562	0·56
21·3	327·1	2·589	0·549	0·548
21·3	367·1	2·599	0·549	0·548
21·6	492·1	2·674	0·54	0·538
21·8	617·6	2·709	0·533	0·535
20	640·8	2·762	0·529	0·53

V. Anwendung auf andere Fälle.

Die auf Stickstoffperoxyd angewandten Beziehungen lassen sich zur Prüfung auch mit anderen Beobachtungen vergleichen.

Vollkommen entsprechend gestalten sich die Verhältnisse beim dissociierenden Jod und bei der Ameisen- und Essigsäure. Wenden wir im ersten Falle unsere Beziehung:

$$F\frac{2\varrho-1}{(1-\varrho)^2}=p$$

an, unter Vernachlässigung also von Molekularvolum und Attraktion, so wird eine befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchen von Crafts und Meyer[1]) erzielt; die Dichte des undissociierten Jodes ist 8·786 genommen und die Werte von F für 900° und 1250° sind resp. 8·5 und 164·5:

Druck	Densität 900° Gef.	Densität 900° Ber.	Densität 1250° Gef.	Densität 1250° Ber.
760	7·8	7·95	5·89	6·18
304	7.8	7·54	5·54	5·52
228	7·4	7·39	5·3	5·33
152	7·2	7·14	5·07	5·1
76	6·6	6·67	4·72	4·81

Bei der Ameisensäure sind die Bestimmungen von Bineau[2]) in ähnlicher Weise durch Gibbs[3]) verwertet. Wir begnügen uns also mit

[1]) Compt. rend. 41. 1881. Ann. de Chim. et de Phys. (5) **26**, 347.
[2]) Compt rend. 19; Ann. de Chim. et de Phys. 18.
[3]) Transact. of the Connect. Acad. 3.

für Essigsäure ähnliches zu thun und Berthelots und Ogiers[1]) Beobachtungen der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck mit dem Rechenresultat zu vergleichen.

Wenden wir die Beziehung in folgender Form:

$$l.\frac{(1-\varrho)^2}{2\varrho-1}=P-\frac{q}{T}$$

an, so erhält man aus Cahours[2]) Dichtebestimmungen bei Atmosphärendruck P und q resp. 20·3 und 8982. In dieser Weise sind für:

$$C_p=C'_p+\frac{x_2-x_1}{t_2-t_1}(q+T)$$

die Werte von x_2 und x_1 berechnet, bei Annahme von 4·146 als Densität der undissociierten Essigsäure $C_4H_8O_4$. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme ist nun jedoch $q=10200$ genommen, t_1 war 118° $x_1=0{\cdot}245$ und C'_p ist, wie früher, aus Luft berechnet:

t_2	C'_p	x_2	$^1/_{60}\,C_p$ gef.	$^1/_{60}\,C_p$ ber.
140	0·076	0·42	1·502	1·481
180	0·087	0·787	1·383	1·634
220	0·091	0·983	1·197	1·287
260	0·092	0·981	1·038	1·013
300	0·093	0·996	0·913	0·817

Eine etwas andere Form erhält unsere Gleichung für die Dissociation der Jodwasserstoffsäure, welche von Lemoine[3]), und für diejenige des salzsauren Methyloxyds, welche von Friedel[4]) studiert wurde.

Im letzten Falle:

$$HCl.C_2H_6O \rightleftarrows HCl+C_2H_6O$$

wird, falls wir im Gleichgewichtszustande nebeneinander annehmen $(1-x)$ halbe Kilogrammmoleküle $HCl.C_2H_6O$ undissociiert, x dissociiert und y Überschuss des einen Bestandteils:

$$Apv=\{(1-x)+2x+y\}\,T=(1+x+y)\,T,$$

während: $$\Sigma n l.C=K-\frac{q}{T}$$

führt zu $$l.\frac{(x+y)x}{v(1-x)}=K-\frac{q}{T}$$

Für Jodwasserstoff: $2JH \rightleftarrows J_2+H_2$

erhalten wir in entsprechender Weise:

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **30**, 382. 400. [2]) Compt. rend. **19**, 771; **20**, 51. [3]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **12**, 145. [4]) Bull. de le Soc. chim. **1**, 386. 529. 1875; **2**, 160. 281.

$$l.\frac{(x+y)x}{(1-x)^2} = K - \frac{q}{T}$$

und

$$Apv = (1+y)T.$$

Zur Prüfung sei zunächst für Friedels Versuche die dissociierte Menge x berechnet und mit dem Beobachtungsresultat zusammengestellt. Friedel giebt es folgenderweise an:

1) Der Überschuss von Salzsäure oder Methyloxyd wurde angegeben durch das Verhältnis (ε), dessen Volum zu demjenigen der Gesamtmenge von Mischung, also:

$$\varepsilon = \frac{y}{2-y}.$$

2) Die Kontraktion bei Mischung (γ) wurde angegeben als Quotient der Volumabnahme und des doppelten Volums vom nicht überschüssig vorhandenen Gase, also:

$$\gamma = \frac{1-x}{2}.$$

Wird nun aus:

$$Apv = (1+x+y)T \quad \text{und} \quad l.\frac{(x+y)x}{v(1-x)} = K - \frac{q}{T},$$

oder:

$$\frac{(x+y)x}{v(1-x)} = e^{K-\frac{q}{T}}$$

v eliminiert, so entsteht:

$$p = \frac{(1+x+y)T}{Av} = \frac{(1-x)(1+x+y)}{(x+y)x}\frac{T}{A}e^{K-\frac{q}{T}}$$

$$= \frac{(1-x)(1+x+y)}{(x+y)x}Te^{K_1-\frac{q}{T}}.$$

Die Temperaturfunktion, welche durch einen Buchstaben:

$$F = Te^{K_1-\frac{q}{T}}$$

vorgestellt werden kann, wurde aus Versuchen, wobei kein Überschuss vorhanden war, bestimmt; für 20° wurde dieselbe auf 1740 ermittelt, indem bei anderen Temperaturen durch Einführung von $q = 4284$ die entsprechenden Werte sich ergeben.

Es lässt sich nun x bei bekanntem Druck (p) aus:

$$p = \frac{(1-x)(1+x+y)}{(x+y)x}F$$

nach Bestimmung von y aus ε ermitteln, indem:

$$x = -\tfrac{1}{2}y + \sqrt{\tfrac{1}{4}y^2 + \frac{(1+y)F}{p+F}}.$$

Folgende Tabelle enthält das Resultat:

t	p	F	y	x beob.	x ber.
18·6	759	1616	0·042	0·871	0·821
21·6	759	1896	0·07	0·863	0·84
22·6	763·7	2001	0·196	0·85	0·839
21	763·5	1835	0·128	0·858	0·831
21	761·8	1835	3·19	0·776	0·751
20	761·8	1740	1·053	0·8	0·78
18·8	760·9	1633	0·339	0·823	0·804
19·5	762	1695	0·833	0·806	0·779
19·8	755	1723	0·21	0·804	0·818
20	755	1740	0·817	0·821	0·81

Für eine entsprechende Berechnung bei Jodwasserstoff kann auf Lemoine verwiesen werden.

Über die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper, nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen.

Von

J. W. Brühl.

I. Historisches.

Als ersten, welcher einem Zusammenhange zwischen der Dispersion der Körper und ihrer chemischen Beschaffenheit nachspürte, dürfte man wohl Schrauf zu bezeichnen haben. In seinen bald dreissig Jahre zurück datierenden Abhandlungen[1]) suchte derselbe derartige Beziehungen auch hinsichtlich des Refraktionsvermögens nachzuweisen, indem er sich als Maass des molekularen Brechungsvermögens des Ausdrucks $(A^2-1)\frac{P}{d}$ und als Maass des molekularen Zerstreuungsvermögens des Wertes $\frac{B \cdot P}{d^2}$ bediente, in welchen P und d Molekulargewicht und Dichte der Körper, A und B die aus den Brechungsindices abgeleiteten Glieder der bekannten zweigliedrigen Dispersionsformel Cauchys bedeuten[2]). Die Bemühungen Schraufs haben wenig Anerkennung gefunden und zwar aus zwei Gründen: erstens stützten sich seine Ausführungen auf ein durchaus ungenügendes Beobachtungsmaterial, und ferner bestätigte sich seine Annahme von der Unabhängigkeit jener Ausdrücke von der Temperatur keineswegs.

Auch Gladstone hat anlässlich seiner zahlreichen und wertvollen Untersuchungen betreffs des Zusammenhangs von Körperbeschaffenheit und Lichtbrechung versucht die Dispersion mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Seine erste, in Gemeinschaft mit Dale publi-

---

[1]) A. Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 193. 1862, **119**, 461 und 553. 1863.

[2]) Neuerdings hat Schrauf (Wied. Ann. **27**, 300. 1886) neben dem früheren Dispersionsmaass auch noch die Ausdrücke $\frac{B}{d}$ und $\frac{B}{d^3}$ für das spezifische Zerstreuungsvermögen diskutiert und sich ohne genügende Begründung wieder für die alte Relation entschieden.

zierte Abhandlung[1]), welche sogar bis zu 1858 zurückgeht, enthält schon einige Angaben über diesen Gegenstand. Obwohl nun gelegentliche Hinweise auf denselben in den folgenden Arbeiten[2]) regelmässig wiederkehren, so wurde eine spezielle Untersuchung dieses Gebietes erst vor einigen Jahren von Gladstone angebahnt[3]).

Als Maass des spezifischen Dispersionsvermögens benutzt dieser Forscher eine empirische Grösse, nämlich die Differenz zwischen den Refraktionswerten $\frac{n-1}{d}$ für die zwei äussersten Strahlen des sichtbaren Spektrums, also:

$$\frac{n_H-1}{d}-\frac{n_A-1}{d}=\frac{n_H-n_A}{d},$$

welcher Wert die auf gleiche Dichte reduzierte Länge der Spektra darstellt. Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht P erhält man den Ausdruck:

$$(n_H-n_A)\frac{P}{d}$$

für die Molekulardispersion, welchen Gladstone dem entsprechenden $(n_A-1)\frac{P}{d}$ für die Molekularrefraktion an die Seite stellt.

In den letztgenannten Abhandlungen wird die Atomdispersion des Wasserstoffs, der Halogene, des Kohlenstoffs und Sauerstoffs und einiger anderer Elemente mitgeteilt. Es wird angegeben, dass die Molekulardispersion der Verbindungen annähernd gleich der Summe der konstant bleibenden Atomdispersionen der Bestandteile sei, dass der Äthylen- und der doppelten Sauerstoffbindung bestimmte Dispersionsinkremente zukämen und dass überhaupt Beziehungen bestünden, welche den früher für die Refraktion gefundenen analog seien.

Leider sind in den erwähnten Arbeiten nur die Endresultate der Rechnungen Gladstones mitgeteilt, das ziffermässige Material aber, welches zur Grundlage diente, fehlt gänzlich. Man ist unter solchen Umständen ausser Stande sich ein Urteil darüber zu bilden, bis zu welchem Grade die behaupteten Beziehungen und Regeln zutreffen und welcher Grössenordnung die etwa vorkommenden Abweichungen sind. Auch ist der Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Resultate nicht

---

[1]) Gladstone und Dale, Phil. Trans. 1858, S. 8.

[2]) Dieselben, loc. cit. 1863, S. 323 und Brit. Assoc. Rep. 1866, Trans. Sect. S. 10 und 37; Gladstone, Phil. Trans. 1869, S. 27; Phil. Mag. **11**, 59. 1881; Brit. Assoc. Rep. 1881, Trans. Sect. S. 591, Chem. Soc. Journ. **46**, 258. 1884.

[3]) J. H. Gladstone, Arch. Soc. Helv. scien. natur. **16**, 192. 1886; Proced. Lond. Roy. Soc. **42**, 401. 1887; Chem. Soc. Journ. **50**, 609. 1886.

dargelegt, was um so mehr entbehrt wird, als dieser Einfluss hier in der That von besonderer Bedeutung ist.

Ich selbst habe mich im Laufe meiner früheren spektrometrischen Arbeiten wiederholt auch mit der Dispersion beschäftigt[1]), ohne jedoch so einfache Beziehungen zwischen dieser Erscheinung und der chemischen Zusammensetzung der Körper, wie sie Gladstone aufstellt, konstatieren zu können. Ich hatte vielmehr gefunden, dass die Relationen hier verwickelter sind, als es betreffs des Brechungsvermögens der Fall ist.

Seitdem habe ich den Zusammenhang des Zerstreuungsvermögens und der chemischen Beschaffenheit der Körper zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung gemacht und bin dabei zu den nachfolgend beschriebenen Resultaten gelangt. Obwohl diese Arbeit schon seit einigen Jahren zu einem gewissen Abschlusse gekommen war und ihre Ergebnisse befreundeten Fachgenossen privatim mitgeteilt wurden, so habe ich doch bis jetzt mit der Veröffentlichung gezögert, denn das vorliegende Beobachtungsmaterial, wenngleich recht zahlreich, schien mir doch nach mehreren Richtungen einer Erweiterung noch bedürftig. Durch die neuerdings von Barbier und Roux publizierten Abhandlungen[2]), welche mit dem auffallenden Satze beginnen: „*La dispersion n'a jamais été étudiée au point de vue des relations qui lient cette propriété physique des corps à leur composition, leur poids moléculaire et leur constitution chimique*“, werde ich genötigt, meine bisher erzielten Resultate, ohne die im Gange befindlichen experimentellen Ergänzungen abzuwarten, bekannt zu geben.

Als Ausdruck des spezifischen Dispersionsvermögens benutzen Barbier und Roux den Wert $\frac{B}{d}$, in welchem d die Körperdichte, B das zweite Glied der einfachen Cauchyschen Dispersionsformel darstellt. Von diesem Ausdrucke resp. dem Wert B selbst stellen die Herren die wieder sehr auffällige Behauptung auf: „*Toutes ces expressions sont, comme on le voit, indépendantes des limites adoptées pour les mesures*“. Es ist denselben also unbekannt geblieben, dass jener Wert B thatsächlich keineswegs konstant ist und sich bei den stärker dispergierenden Substanzen je nach dem zu seiner Ermittelung benutzten Wellenlängenintervall sehr verschieden ergiebt. Ebenso scheint es den Herren entgangen zu sein, dass die eingangs ihrer Untersuchungen ausgespro-

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200**, 139. 1880; **235**, 1. 1886; **236**, 233. 1886.

[2]) Ph Barbier und L. Roux, Bull. soc. chim. (3) **3**, 255 und 419; **4**, 9. 1890; Compt. rend, **110**, 457, 527, 1071, **111**, 180, 235. 1890.

chene These: *„Parmi les diverses formules proposées pour représenter la dispersion, celle de Cauchy exprime le phénomène avec une exactitude suffisante“* längst widerlegt ist. Man hat bekanntlich mit aller Sicherheit nachweisen können [1]), dass der Cauchyschen Theorie jede thatsächliche Grundlage fehlt und die aus dieser Theorie abgeleitete Dispersionsformel als eine aller physikalischen Bedeutung entbehrende, nur für schwach dispergierende Stoffe und ganz kleine Wellenlängenintervalle anwendbare empirische Interpolationsgleichung darstellt. Es ist klar, dass unter solchen Umständen die Benutzung des thatsächlich inkonstanten Cauchyschen Wertes *B*, welcher gleich ist der Differenz zweier Brechungsindices, dividiert durch eine mit dem angewandten Wellenlängenintervall wechselnde Zahl:

$$B = \frac{n_1 - n}{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda^2}},$$

keine physikalische Berechtigung hat und dass es rationeller gewesen wäre, wenn die Herren Barbier und Roux anstatt des vermeintlich theoretischen, in Wahrheit aber ganz bedeutungslosen Wertes B die direkte Differenz der beobachteten Brechungsindices und somit an Stelle des grundlos errechneten Quotienten $\frac{B}{d} = \frac{n_1 - n}{\left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)d}$ den von Gladstone eingeführten experimentellen Wert $\frac{n_1 - n}{d}$ als Ausdruck der spezifischen Dispersion benutzt hätten.

II. Die Dispersionskonstante.

Von einem Maass der Dispersion muss wie von einem solchen der Refraktion verlangt werden, dass es von der zufälligen Temperatur und Dichte und von dem Aggregatzustande möglichst unabhängig sei. Seitdem ich nun nachgewiesen habe [2]), dass die empirische Konstante $\frac{n-1}{d}$ nicht das zur Zeit vollkommenste Maass der Refraktion darstellt, vielmehr dem theoretischen Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ wie in physikalischer, so auch in chemischer Beziehung entschieden nachsteht, darf füglich auch bezweifelt werden, ob der Wert:

---

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **236**, 233. 1886.

[2]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **235**, 1. 1886; diese Zeitschr. **7**, 1. 1891.

$$\frac{n_1 - n}{d} = \frac{n_1 - 1}{d} - \frac{n-1}{d},$$

wo n_1 und n die Brechungsindices für zwei verschiedene Farben bedeuten, den geeignetsten Ausdruck des spezifischen Dispersionsvermögens bilde. Der Gedanke lag vielmehr nahe, dass die Differenz des mit der theoretischen Refraktionskonstanten dargestellten Brechungsvermögens für zwei Lichtarten sich als ein vollkommeneres Maass der spezifischen Zerstreuung der Körper erweisen werde, also die Grösse:

$$\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + 2)d} - \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$$

Bei unverändertem Aggregatzustand, nämlich für flüssige Substanzen, bleibt allerdings auch der von Gladstone benutzte Dispersionswert, selbst bei bedeutenden Temperaturänderungen, nahezu und, wie besondere Versuche ergaben, auch in demselben Grade konstant als der mittelst des theoretischen Refraktionsausdruckes dargestellte. Als Beispiel führe ich hier das Wasser an, für welches durch Rühlmanns[1]) und anderer Beobachtungen die Dispersion vom Eispunkt bis zur Siedetemperatur verfolgt werden kann.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\frac{n_{Na}-1}{d}$	$\frac{n_{Li}-1}{d}$	$\frac{n_{Na}-n_{Li}}{d}$	$\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d}$	$\frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d}$	$\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d} - \frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d}$	Temperatur	Beobachter
0·3338	0·3316	0·0022	0·2061	0·2049	0·0012	0°	R.
0·3338	0·3315	0·0023	0·2061	0·2049	0·0012	10	L.[2])
0·3336	0·3314	0·0022	0·2061	0·2048	0·0013	20	L.
0·3321	0·3300	0·0021	0·2059	0·2047	0·0012	90	R.
0·3323	0·3301	0·0022	0·2061	0·2049	0·0012	100	R.

Obwohl nun in diesem Falle das mittelst der empirischen Refraktionskonstanten ausgedrückte Brechungsvermögen für Natrium- wie für Lithiumlicht erheblich grössere Schwankungen mit der Temperaturzu-

[1]) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**, 1. 1867.
[2]) L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, 97. 1880.

nahme zeigt, als das mit der theoretischen Relation dargestellte, bleibt die Differenz des Brechungsvermögens für die verschiedenen Farben, oder die spezifische Dispersion, wie man aus Kolumne III und VI ersieht, vollständig gleich konstant für beide Ausdrücke.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich aber, wenn man diese Dispersionswerte beim flüssigen und beim gasförmigen Aggregatzustande vergleicht. Es liegen Messungen für das Natrium- und Lithiumlicht für 18 Substanzen in beiden Aggregatformen vor, welche wir L. Lorenz[1]), K. Prytz[2]) und E. Ketteler[3]) verdanken.

Dieses zur Prüfung des Dispersionsmasses sehr brauchbare Material ist in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Temperatur der Dämpfe, für welche das Refraktions- und Dispersionsvermögen bestimmt wurde, war mit Ausnahme der gasförmigen schwefligen Säure, bei der sich die Angaben auf 0° beziehen, ungefähr 100°. Bei der Untersuchung der Körper im flüssigen Zustande war die Beobachtungstemperatur verschieden. Sie ist in Kolumne IX angegeben.

Vergleicht man nun die Doppelkolumnen V und VIII, welche die Zahlenwerte der beiden Dispersionsausdrücke enthalten, so ergiebt sich sofort, dass der mit der neuen Refraktionskonstante gebildete, in Kolumne V, in fast allen Fällen für beide Aggregatzustände nahezu identische Werte liefert. Merklichere Abweichungen zeigen sich nur bei Äthylidenchlorid, in geringerem Grade auch bei Benzol und Methylalkohol, und dies rührt wahrscheinlich, wie gleich dargelegt werden soll, von Beobachtungsfehlern her, welche hier, da schon die vierte Dezimale des Brechungsvermögens auf das Resultat von grossem Einfluss ist, sehr ins Gewicht fallen.

Bei weitem stärkere Schwankungen des Dispersionsvermögens mit der Aggregatform finden für den Ausdruck $\frac{n_{Na}-n_{Li}}{d}$, in Kolumne VIII, statt. Nur in zwei Fällen sind diese Abweichungen nicht grösser als für das andere Dispersionsmass, nämlich bei dem eben erwähnten Äthylidenchlorid und bei Äthylformiat. Bei dem letzteren Körper findet man, dass für beide Refraktionsformeln und sowohl für Natrium als für Lithiumlicht das spezifische Brechungsvermögen der dampfförmigen Substanz demjenigen des isomeren Methylacetats, ebenfalls als Dampf,

[1]) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70. 1880.
[2]) K. Prytz, ebendaselbst 104.
[3]) E. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865. Man vergl. auch Lorenz, a. a. O., S. 102.

Tabelle 2.

I	II	III $\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d}$ Dampf	III Flüssigkeit	IV $\frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d}$ Dampf	IV Flüssigkeit	V $\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d}-\frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d}$ Dampf	V Flüssigkeit
Methylalkohol	CH_4O	0·2559	0·2567	0·2549	0·2554	0·0010	0·0013
Äthylalkohol	C_2H_6O	0·2825	0·2804	0·2810	0·2789	15	15
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0·3068	0·3026	0·3054	0·3010	14	16
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0·2399	0·2375	0·2387	0·2362	12	13
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	0·2419	0·2437	0·2406	0·2426	13	11
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	0·2498	0·2512	0·2485	0·2498	13	14
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0·2683	0·2547	0·2670	0·2533	13	14
Methyljodid	CH_3J	0·1331	0·1364	0·1319	0·1350	12	14
Äthyljodid	C_2H_5J	0·1571	0·1557	0·1558	0·1543	13	14
Propyljodid	C_3H_7J	0·1566	0·1706	0·1554	0·1692	12	14
Aceton	C_3H_6O	0·2777	0·2777	0·2762	0·2761	15	16
Chloroform	$CHCl_3$	0·1796	0·1790	0·1787	0·1780	09	10
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0·2029	0·2129	0·2017	0·2117	12	12
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0·2128	0·2139	0·2118	0·2124	10	15
Benzol	C_6H_6	0·3253	0·3347	0·3227	0·3315	26	32
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0·2898	0·2805	0·2858	0·2766	40	39
Wasser	H_2O	0·2068	0·2061	(0·2056)	0·2049	(12)	12
Schweflige Säure	SO_2	0·1596	0·1527	0·1585	0·1516	11	11

bis auf 0·002 resp. 0·003 gleich ist, während für diese Isomeren im flüssigen Zustande bedeutend grössere Abweichungen beobachtet wurden. So ergab sich für den Ausdruck $\frac{n_{Li}-1}{d}$:

	Dampf	Differenz	Flüssigkeit	Differenz
Methylacetat	0·3581	0·0028	0·3854	0·0114
Äthylformiat	0·3609		0·3968	

also für die Flüssigkeit eine vier mal so grosse Abweichung als für den Dampf. Dass dies nur auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, geht aus Landolt's Messungen[1]) hervor, welche zeigen, dass das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ in Bezug auf die rote Wasserstofflinie (α) für jene beiden Körper im flüssigen Zustande in Wahrheit nicht stärker differiert als dies von Prytz für den Dampf gefunden wurde. Es ist nämlich nach Landolt

	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	Differenz
Methylacetat	0·3974	0·0023
Äthylformiat	0·3951	

[1]) Man vergl. J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203**, Tafel IV.

2.

VI $\frac{n_{Na}-1}{d}$		VII $\frac{n_{Li}-1}{d}$		VIII $\frac{n_{Na}-n_{Li}}{d}$		IX t^0	X Beobachter
Dampf	Flüssigkeit	Dampf	Flüssigkeit	Dampf	Flüssigkeit	Flüssigkeit	
0·3839	0·4154	0·3824	0·4132	0·0015	0·0022	12·6°	Prytz
0·4238	0·4583	0·4215	0·4555	23	28	10	Lorenz
0·4602	0·4935	0·4581	0·4906	21	29	10	Lorenz
0·3599	0·3876	0·3581	0·3854	18	22	14·8	Prytz
0·3629	0·3989	0·3609	0·3968	20	21	9·1	Prytz
0·3747	0·4124	0·3728	0·4099	19	25	9·7	Prytz
0·4025	0·4173	0·4005	0·4149	20	24	10	Lorenz
0·1997	0·2340	0·1979	0·2311	18	29	20	Prytz und Haagen
0·2357	0·2663	0·2337	0·2634	20	29	10	Lorenz
0·2349	0·2898	0·2331	0·2870	18	28	23	Prytz
0·4166	0·4535	0·4143	0·4508	23	27	13·4	Prytz
0·2694	0·3000	0·2681	0·2979	13	21	10	Lorenz
0·3044	0·3561	0·3026	0·3538	18	23	12·5	Prytz
0·3192	0·3551	0·3177	0·3528	15	23	8·8	Prytz
0·4880	0·5692	0·4841	0·5627	39	65	21·3	Prytz
0·4347	0·4977	0·4287	0·4889	60	88	10	Lorenz
0·3101	0·3338	(0·3084)	0·3315	(17)	23	10	Lorenz
0·2394	0·2475	0·2378	0·2455	16	20	24·1	Ketteler

Bei Äthylidenchlorid lassen sich eben solche Versuchsfehler nachweisen. — Berücksichtigt man den ausserordentlichen Einfluss derselben auf die kleinen Zahlenwerte der Dispersionskonstanten, so dürfen die in Kolumne V angegebenen Werte für die Dispersion von Dampf und Flüssigkeit in der That als identisch, oder doch sehr nahe identisch angesehen werden. Dass dies in viel geringerem Grade für den anderen, in Kolumne VIII enthaltenen Ausdruck der Fall ist, ergiebt sich am anschaulichsten durch folgende Zusammenstellung der Differenzen zwischen dem Zerstreuungsvermögen der Dämpfe und der Flüssigkeiten für beide Dispersionsausdrücke: (S. Tab. 3 folg. S.)

Der Wert $\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$ ergiebt nicht nur erheblich grössere Differenzen für die Dispersion in beiden Aggregatzuständen als der andere Ausdruck, was besonders bei dem stark zerstreuenden Benzol und bei Schwefelkohlenstoff auffallend hervortritt, sondern auch stets solche mit negativem Vorzeichen, d. h. das Zerstreuungsvermögen der flüssigen Substanz erscheint stets als das grössere. Die mit der theoretischen Refraktionsformel dargestellte Dispersion giebt dagegen für die verschiedenen Aggregatformen Differenzen, welche zum Teil geradezu = 0, in allen anderen Fällen aber sehr klein sind, teilweise auch mit wechselndem Vorzeichen auftreten und sich, vielleicht das Äthylidenchlorid und

Tabelle 3.

I	II		III	IV		V
	$\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)\,d} - \frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)\,d}$		Differenz	$\frac{n_{Na}-n_{Li}}{d}$		Differenz
	Dampf	Flüssigkeit		Dampf	Flüssigkeit	
Methylalkohol	0·0010	0·0013	— 0·0003	0·0015	0·0022	— 0·0007
Äthylalkohol	0·0015	0·0015	± 0	0·0023	0·0028	— 5
Äthyläther	0·0014	0·0016	— 2	0·0021	0·0029	— 8
Methylacetat	0·0012	0·0013	— 1	0·0018	0·0022	— 4
Äthylformiat	0·0013	0·0011	+ 2	0·0020	0·0021	— 1
Methylpropionat	0·0013	0·0014	— 1	0·0019	0·0025	— 6
Äthylacetat	0·0013	0·0014	— 1	0·0020	0·0024	— 4
Methyljodid	0·0012	0·0014	— 2	0·0018	0·0029	— 11
Äthyljodid	0·0013	0·0014	— 1	0·0020	0·0029	— 9
Propyljodid	0·0012	0·0014	— 2	0·0018	0·0028	— 10
Aceton	0·0015	0·0016	— 1	0·0023	0·0027	— 4
Chloroform	0·0009	0·0010	— 1	0·0013	0·0021	— 8
Äthylenchlorid	0·0012	0·0012	± 0	0·0018	0·0023	— 5
Äthylidenchlorid	0·0010	0·0015	— 5	0·0015	0·0023	— 8
Benzol	0·0026	0·0032	— 6	0·0039	0·0065	— 26
Schwefelkohlenstoff	0·0040	0·0039	+ 1	0·0060	0·0088	— 28
Wasser	(0·0012)	0.0012	± 0	(0·0017)	0·0023	— 6
Schweflige Säure	0.0011	0·0011	± 0	0·0016	0·0020	— 4

Benzol ausgenommen, noch durchaus innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler halten[1]).

[1]) In Bezug auf die in Tabelle 2 angegebene Dispersion des Wasserdampfes ist noch zu bemerken, dass dieselbe nicht direkt beobachtet worden ist, indem nur das Brechungsvermögen für Natrium- nicht aber auch für Lithiumlicht bestimmt wurde. Ich habe dieselbe unter der Annahme, dass die Dispersion $\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d} - \frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d}$ für beide Aggregatzustände gleich ist, zu 0·0012, wie für flüssiges Wasser, gesetzt. Danach ergab sich denn auch das Brechungsvermögen des Dampfes für Lithiumlicht, indem gesetzt wurde:

$$\frac{n_{Na}^2-1}{(n_{Na}^2+2)d} - 0{\cdot}0012 = \frac{n_{Li}^2-1}{(n_{Li}^2+2)d} \text{ oder } 0{\cdot}2068 - 0{\cdot}0012 = 0{\cdot}2056.$$

Indem nun für Gase und Dämpfe, deren Brechungsindices sehr wenig von 1 abweichen, mit genügender Genauigkeit

$$\frac{n-1}{d} = \frac{3}{2}\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$$

genommen werden darf, konnte auch der Wert $\frac{n_{Li}-1}{d}$ und mit Hilfe desselben $\frac{n_{Na}-n_{Li}}{d}$ für Wasserdampf berechnet werden, und es zeigte sich dadurch, dass auch bei dem Wasser dieser Ausdruck des Dispersionsvermögens viel mehr als der andere mit der Aggregatform veränderlich ist. Die so berechneten Zahlenwerte in der Tabelle 2 sind eingeklammert. Sie sind wahrscheinlich bis auf etwa eine Einheit der vierten Dezimale richtig.

Man darf daher den Wert

$$\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d}-\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$$

als ein konstantes, von Temperatur, Dichte und Aggregatzustand nahezu unabhängiges Mass des spezifischen Dispersionsvermögens der Körper betrachten, welches aus diesem Grunde vor dem Ausdruck $\frac{n_1-n}{d}$ *entschieden den Vorzug verdient.*

Es ist nun klar, dass die obige Konstante nur immer eine Partialdispersion darstellt und dass sie ein um so vollständigeres Bild von den Beziehungen zwischen der Beschaffenheit der Körper und ihrem Zerstreuungsvermögen liefern wird, je grösser das zur Untersuchung gezogene Wellenlängenintervall ist. Aber auch die Genauigkeit der Zahlenwerte muss proportional mit diesen wachsen, indem die numerische Differenz von $\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d}-\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ mit der Ausdehnung des Strahlungsumfangs zunimmt und daher der Einfluss der Beobachtungsfehler bei Bestimmung der Brechungsindices für die verschiedenen Wellenlängen ceteris paribus geringer wird.

Meinen eigenen und den Untersuchungen mehrerer anderer Forscher liegt das Spektrum des Wasserstofflichts zu Grunde, und ich werde zur Darstellung der Dispersion die beiden Strahlen derselben, H_α und H_γ, welche mit Fraunhofer's Linien C und f identisch sind, benutzen. Als Ausdruck des spezifischen Dispersionsvermögens bezeichne ich demnach in der Folge den Wert

$$\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d}-\frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d}$$

Indem man diese Konstante mit dem Molekulargewicht P multipliziert, ergiebt sich das auf chemisch vergleichbare Gewichtsmengen bezogene Zerstreuungsvermögen

$$\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}\right)\frac{P}{d}-\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}=\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$$

oder die Molekulardispersion.

Ehe wir nun zur Anwendung dieses Wertes schreiten, wird es erforderlich sein, den Einfluss der unvermeidlichen Beobachtungsfehler auf diese Konstante bei flüssigen Körpern, die wir weiter allein in Betracht ziehen, festzustellen.

In der Folge wird der Kürze halber der Ausdruck der spezifischen Brechung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ mit $\mathfrak{N}$ und derjenige der molekularen mit $\mathfrak{M}$ be-

zeichnet werden, demnach bedeutet $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ die spezifische und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ die Molekulardispersion für die erwähnten Grenzen des Wasserstoffspektrums.

Im Nachstehenden findet man die Beobachtungsresultate für sechs von verschiedenen Forschern untersuchte Substanzen. In der Regel beziehen sich die Angaben auf die Versuchstemperatur 20°, in einigen Fällen jedoch (was neben dem Namen des Beobachters besonders vermerkt ist) auf eine andere Temperatur. Das spezifische Gewicht, welches in den Ausdruck der Refraktion und Dispersion eingeht, ist von Haagen[1]) und von Kanonnikoff auf Wasser von 20° oder von 0°, ohne Korrektion, bezogen und daher, um mit den übrigen Werten vergleichbar zu sein, von mir auf Wasser von 4° und das Vakuum umgerechnet worden.

Tabelle 4.

	Beobachter	Spezifische Refraktion $\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\alpha$	Spez. Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	Diff.	Molekular-Refraktion $\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\alpha$	Mol. Dispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff.
Buttersäure $P = 88$	Landolt	0·2563	0·2502	0·0061	0·0000	22·55	22·01	0·54	0·00
	Brühl	0·2566	0·2505	0·0061		22·59	22·05	0·54	
Isopropylalkohol $P = 60$	Landolt	0·2947	0·2880	0·0067	0·0003	17·68	17·28	0·40	0·02
	Brühl	0·2977	0·2907	0·0070		17·86	17·44	0·42	
Isoamylalkohol $P = 88$	Landolt	0·3096	0·3022	0·0074	0·0001	27·24	26·59	0·65	0·01
	Brühl	0·3098	0·3025	0·0073		27·26	26·62	0·64	
Schwefelkohlenstoff $P = 76$	Haagen	0·2973	0·2771	0·0202	0·0002	22·59	21·06	1·53	0·01
	Wüllner[2])	0·2972	0·2772	0·0200		22·59	21·07	1·52	
Äthylenchlorid $P = 99$	Haagen	0·2165	0·2111	0·0054	0·0000	21·43	20·89	0·54	0·00
	Kanonnikoff, 22·1°	0·2165	0·2111	0·0054	0·0001	21·44	20·90	0·54	0·00
	Brühl	0·2168	0·2113	0·0055		21·46	20·92	0·54	
Äthylidenchlorid $P = 99$	Kanonnikoff, 24°	0·2168	0·2122	0·0046	0·0010	21·46	21·01	0·45	0·10
	Brühl	0·2185	0·2129	0·0056		21·63	21·08	0·55	

Bei den ersten fünf Verbindungen ergiebt sich eine meist sehr gute Übereinstimmung der von den verschiedenen Beobachtern ermittelten spezifischen Refraktion sowohl für den Strahl α wie γ. Nur bei Isopropylalkohol sind die Differenzen etwas grösser und treten schon in der dritten Dezimale auf. Die spezifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ stimmt bei allen diesen Substanzen und nach allen Beobachtern vorzüglich überein. Die grösste Differenz ist nur 0·0003 und sie ergiebt sich

[1]) A. Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117. 1867.
[2]) A. Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1. 1868.

wieder beim Isopropylalkohol, von welchem Landolt ein nicht ganz reines Präparat in Händen hatte[1]).

Bei dem letzten der angeführten Körper, dem Äthylidenchlorid, zeigen sich nun andere Verhältnisse. Die spezifische Refraktion $\mathfrak{R}_\alpha$ ist nach Kanonnikoff annähernd gleich der von mir gefundenen, grösser ist der Unterschied für den auf den Strahl γ bezogenen Wert, doch ist diese Differenz immerhin geringer, als die entsprechende bei Isopropylalkohol. Die spezifische Dispersion ergiebt sich dagegen nach Kanonnikoff und mir sehr ungleich; der Unterschied beträgt 0·0010 oder ca. 20 % des Dispersionswertes. Diese Abweichung ist nun unzweifelhaft der Unreinheit des von Kanonnikoff benutzten Präparats zuzuschreiben, welches, wie er angiebt[2]), durch Chlorierung von Chloräthyl dargestellt worden war und daher noch höhere und demnach spezifisch schwerere Chloride enthalten haben wird. Es geht dies schon durch Vergleichung der Dichte seines Präparats und des meinigen hervor, welch letzteres aus Paraldehyd und Phosphorchlorid gewonnen und, wie die Analyse[3]) zeigte, völlig rein war. Die Dichte meines Präparats wurde bei 20° = 1·1743 gefunden, während sich aus Kanonnikoffs Messungen ein viel grösserer Wert, nämlich $d_4^{20} = 1{\cdot}1826$ ergiebt. Auch die aus Kanonnikoffs Angaben abgeleitete Dispersion, welche geringer ist als bei meinem Präparat, weist auf die Anwesenheit höher chlorierter Produkte hin, da, wie wir später sehen werden, die spezifische Dispersion durch Chlorierung abnimmt[4]).

Man ersieht aus vorstehendem, dass das spezifische Zerstreuungsvermögen eine sehr empfindliche Konstante ist und die mangelhafte Reinheit einer Substanz viel auffallender anzeigt als das Brechungsvermögen.

Es ergiebt sich aus den angeführten Beispielen, dass bei sorgfältiger Auswahl der Präparate die spezifische Dispersion bis auf etwa 2 bis 3 Einheiten der vierten Dezimale genau bestimmt werden kann. Es bleibt sich hierbei gleich, ob das Zerstreuungsvermögen der betref-

---

[1]) Vergl. H. Landolt, Lieb. Ann. **213**, 96. 1882.

[2]) J. J. Kanonnikoff, Über den Einfluss der Konstitution organischer, Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen. Kasan 1880, S. 106 (in russischer Sprache) Journ. prakt. Chem. **32**, 520. 1885.

[3]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203**, 10.

[4]) Die Ungleichheit des Dispersionsvermögens der Isomeren Äthylen- und Äthylidenchlorid, welche nur aus Kanonnikoffs Messungen an letzterem Körper folgen würde, ist ferner, wie sich aus nachstehendem ergeben wird, von vornherein so gut wie ausgeschlossen.

fenden Körper gross oder klein ist, wie ein Vergleich der für Schwefelkohlenstoff und der bei den übrigen Substanzen erhaltenen Resultate zeigt. Bei mangelhafter Beschaffenheit der Substanzen kann freilich der Versuchsfehler nicht nur 0·0010, wie bei Kanonnikoffs Äthylidenchlorid, sondern einen weit grösseren Betrag erreichen, und es ist eine Grenze dann natürlich gar nicht anzugeben.

Da die molekulare Dispersion das Produkt aus der spezifischen und dem Molekulargewicht P ist, so wird bei Bestimmung der ersteren der Versuchsfehler proportional mit P wachsen. Bei einer Beobachtungsungenauigkeit von 0·0003 wird also der Versuchsfehler für die Molekulardispersion bei einem Molekulargewicht von 10 0·003 betragen, bei einem solchen von 100 aber 0·03 etc.

III. Das optische Verhalten isomerer Körper.

Es drängt sich nun zunächst die Frage auf: Wie verhalten sich isomere Verbindungen in Bezug auf Refraktions- und Dispersionsvermögen?

Wir haben zuerst zu unterscheiden zwischen isomeren Körpern mit gleichartiger Verteilung der Valenz (Orts- oder Stellungsisomeren) und solchen mit ungleichartiger — Sättigungsisomeren.

In der folgenden Tabelle 5 ist eine Anzahl ortsisomerer Körper nebst ihren Refraktions- und Dispersionskonstanten nach Beobachtungen von Landolt (L.), Kanonnikoff (Kf.) und mir (B.) zusammengestellt[1], und zwar bis auf die beiden letzteren Paare nur Verbindungen der Fettreihe, diese letzteren dagegen sind gleichartig ungesättigte.

Vergleicht man zunächst im allgemeinen die spezifische Refraktion $\mathfrak{R}_\alpha$ mit der spezifischen Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$, so zeigt sich, dass innerhalb der Fettreihe bei den verschiedenen Körpern eine viel grössere Verschiedenheit der Einzelwerte in Bezug auf die Refraktion vorkommt. Bei den Propyljodiden ist $\mathfrak{R}_\alpha$ ungefähr gleich 0·17, bei Isoamylalkohol und Propyläthyläther 0·30. Der Unterschied beträgt also gegen 80%. Die Grenzwerte für die Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ schwanken dagegen nur zwischen 0·0055 und 0·0075, also noch nicht um 40%. Refraktion und Dispersion zeigen sich ferner nicht korrelativ. Die Propyljodide, welche das geringste Brechungsvermögen aufweisen, besitzen keineswegs auch das geringste Zerstreuungsvermögen.

---

[1]) Vergl. Lieb. Ann. **203**, 1 1880; **235**, 1. 1886; diese Zeitschr. **1**, 307. 1887. In diesen Abhandlungen ist auch das übrige hier verwertete Beobachtungsmaterial zu finden.

Tabelle 5.

Isomere Körper mit gleichartiger Verteilung der Valenz (Ortsisomere)

I Beobachter	II	III	IV $\mathfrak{N}_\alpha$	V $\mathfrak{M}_\alpha$	VI $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	VII $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
B.	Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0·2113	20·92	0·0055	0·54
B.	Äthylidenchlorid		0·2129	21·08	0·0056	0·55
B.	Propylalkohol	C_3H_8O'	0·2903	17·42	0·0068	0·41
B.	Isopropylalkohol		0·2907	17·44	0·0070	0·42
B.	Propylbromid	C_3H_7Br	0·1916	23·56	0·0057	0·70
B.	Isopropylbromid		0·1941	23·88	0·0059	0·73
B.	Propyljodid	C_3H_7J	0·1690	28·73	0·0068	1·15
B.	Isopropyljodid		0·1713	29·12	0·0073	1·24
B.	Propylaldehyd	C_3H_6O''	0·2747	15·93	0·0071	0·41
L.	Aceton		0·2767	16·05	0·0074	0·43
L.	Propionsäure	$C_3H_6O'O''$	0·2354	17·42	0·0057	0·42
L.	Essigsaures Methyl		0·2437	18·03	0·0059	0·44
L.	Ameisensaures Äthyl		0·2423	17·93	0·0059	0·44
B.	Butylalkohol	$C_4H_{10}O'$	0·2974	22·01	0·0070	0·52
L.	Isobutylalkohol		0·2967	21·96	0·0069	0·51
B.	Trimethylkarbinol		0·2985	22·09	0·0072	0·53
L.	Äthyläther		0·3015	22·31	0·0074	0·55
B.	Butyljodid	C_4H_9J	0·1807	33·25	0·0069	1·26
B.	Isobutyljodid		0·1807	33·24	0·0068	1·26
B.	Butylaldehyd	C_4H_8O''	0·2850	20·52	0·0072	0·52
B.	Isobutylaldehyd		0·2856	20·56	0·0074	0·53
B.	Buttersäure	$C_4H_8O'O''$	0·2505	22·05	0·0061	0·54
B.	Isobuttersäure		0·2503	22·03	0·0060	0·53
L.	Essigsaures Äthyl		0·2515	22·14	0·0060	0·53
B.	Butyrylchlorid	C_4H_7ClO''	0·2409	25·66	0·0066	0·70
B.	Isobutyrylchlorid		0·2412	25·68	0·0068	0·72
B.	Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O'$	0·3025	26·62	0·0073	0·64
B.	Propyläthyläther		0·3044	26·79	0·0075	0·66
L.	Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O'O''$	0·2620	26·72	0·0065	0·66
B.	Essigsaures Propyl		0·2630	26·83	0·0063	0·64
L.	Buttersaures Methyl		0·2626	26·79	0·0063	0·64
L.	Isocapronsäure	$C_6H_{12}O'O''$	0·2691	31·22	0·0066	0·77
L.	Ameisensaures Isoamyl		0·2729	31·66	0·0066	0·77
L.	Buttersaures Äthyl		0·2690	31·20	0·0065	0·75
L.	Isovaleriansaures Methyl		0·2712	31·46	0·0067	0·78
L.	Önanthsäure	$C_7H_{14}O'O''$	0·2758	35·85	0·0069	0·89
L.	Isovaleriansaures Äthyl		0·2768	35·98	0·0068	0·88
Kf.	Allyldiäthylkarbinol, 21·7°	$C_8H_{16}O' \vert =$	0·3103	39·72	0·0085	1·09
Kf.	Allylmethylpropylkarbinol, 19·8°		0·3124	39·99	0·0087	1·11
B.	Metaxylol	$C_8H_{10} \vert =_3$	0·3370	35·73	0·0145	1·54
B.	Äthylbenzol		0·3343	35·44	0·0142	1·50

Die zwei letzten Paare ungesättigter Verbindungen ergeben nur wenig grössere Refraktionskonstanten als manche Fettkörper, die Dispersionswerte sind dagegen viel bedeutender, bei den Benzolverbindungen sogar doppelt so gross, als irgendwo in der Fettreihe. Wir werden in der Folge sehen, dass durch Häufung von Äthylengruppen die Dispersion ganz allgemein sehr gesteigert wird, in viel stärkerem Masse als die Refraktion.

Vergleicht man nun die isomeren Körper untereinander, so hat man bekanntlich bisher in Bezug auf das Refraktionsvermögen bei Ortsisomerie nur so geringe Unterschiede wahrgenommen, dass ein bestimmter Einfluss der verschiedenen Gruppierung der Atome nicht nachweisbar erschien. Die durch unvollkommene Reinheit der Präparate etc. verursachte Unsicherheit in den Zahlenwerten der spezifischen Refraktion $\mathfrak{R}_\alpha$ erstreckt sich in der Regel bis auf etwa drei Einheiten der dritten Dezimale. In der That wird diese Fehlergrenze bei den meisten in der Tabelle angeführten Isomeren nicht überschritten. Nur zwischen Propionsäure und den ihr isomeren Estern beträgt die Abweichung ca. 0·008 und bei Äthyläther und den isomeren Butylalkoholen 0·005. Diese Differenzen werden wohl kaum Versuchsfehlern zuzuschreiben sein, aber auch die beträchtlich geringeren Unterschiede bei den übrigen Isomeren scheinen mir durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht vollkommen erklärbar. Denn bei genauer Prüfung ergeben sich in der Grössenordnung dieser Differenzen deutliche Regelmässigkeiten. So findet man, dass der normale Alkohol, das zugehörige Bromid und Jodid und der Aldehyd des Propans ausnahmslos ein grösseres Refraktionsvermögen besitzen, als die entsprechenden β- oder Isoverbindungen. Es dürfte dies wohl kaum auf einem Zufall beruhen, vielmehr scheint mir ein, wenn auch nicht intensiver, so doch immerhin merklicher Einfluss der Atomgruppierung auf das Brechungsvermögen hieraus hervorzugehen. Ebenso zeigt sich, dass den Säuren in den meisten Fällen eine geringere Refraktion zukommt als den isomeren Estern, und den Alkoholen eine geringere als den gleich zusammengesetzten Äthern. Wie also bei den Propanabkömmlingen ein optischer Unterschied erfolgt, wenn die Substitution am endständigen oder am mittelständigen Kohlenstoffatom statt hat, so scheint es auch nicht gleichgültig zu sein, ob der Sauerstoff, wie bei den Säuren und Alkoholen, zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, oder wie bei den Estern und Äthern nur zwischen Kohlenstoff gelagert ist. Diesen letzteren Umstand werden wir in der Folge bestimmt erweisen können. In anderen Fällen wieder scheint die verschiedene Atomgruppierung keinen Einfluss auf das Brechungs-

vermögen auszuüben. Der Alkohol, das Jodid, der Aldehyd und das Oxychlorid des normalen Butans zeigen mit den analogen Isobutanabkömmlingen fast absolut identische Refraktionswerte. Die Substituenten sind hier in beiden Fällen an gleichartige, endständige Kohlenstoffatome gebunden und es scheint die verschiedene Atomgruppierung in der angehängten Kette ohne weiteren Einfluss zu sein.

Zur Ableitung bestimmter Gesetzmässigkeiten wird es natürlich eines sehr viel grösseren Beobachtungsmaterials bedürfen, doch ist bereits aus dem vorliegenden zu schliessen, dass die blosse Gruppierung der Atome auf das Refraktionsvermögen der Körper keinesfalls einen sehr starken Einfluss ausübt, dass indessen ein solcher bei gewissen konstanten Strukturverschiedenheiten immerhin deutlich erkennbar ist.

Gehen wir nun zur Diskussion der Dispersionsverhältnisse über, so ergiebt schon der erste Überblick, dass die Abweichungen, welche in den Werten $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ bei den isomeren Fettkörpern vorkommen, sich fast in allen Fällen noch innerhalb der vorhin zu 0·0003 festgesetzten Fehlergrenze halten. Zwischen Propyl- und Isopropyljodid beträgt der Unterschied jedoch 0·0005 und ebenso zwischen Äthyläther und Isobutylalkohol. Es scheint nicht ganz ausgeschlossen, dass auch diese wenig stärkeren Abweichungen noch von Beobachtungsungenauigkeiten herrühren könnten. *Jedenfalls folgt aus dem vorliegenden Material, dass die verschiedene Stellung der Atome in der Molekel auf die Dispersion der Fettkörper, wenn überhaupt, so nur von geringem Einfluss ist, wahrscheinlich von noch geringerem als hinsichtlich der Refraktion.* Denn man findet z. B. zwar, dass die primären oder α Propanabkömmlinge wie ein etwas grösseres Refraktions-, so auch ein etwas grösseres Dispersionsvermögen als die β Propanderivate aufweisen, dagegen ergiebt sich bezüglich der Dispersion der vorstehenden isomeren Säuren und Ester kein regelmässiger Unterschied.

Die am Schluss der Tabelle 5 angeführten ungesättigten Isomeren zeigen, wie man sieht, ebenfalls eine fast vollkommene Übereinstimmung sowohl der Refraktion als auch der Dispersion. Es wäre aber voreilig, aus diesen wenigen Beobachtungen schliessen zu wollen, dass ortsisomere Olefin- oder Benzolabkömmlinge sich allgemein den isomeren Fettkörpern optisch analog verhalten. Man kann vielmehr schon jetzt mit Bestimmtheit behaupten, dass gewisse konstante Unterschiede in der gegenseitigen Stellung der Atome isomerer Körper der aromatischen Reihe nicht nur einen merklichen, sondern sogar einen sehr bedeutenden optischen Einfluss haben, namentlich in Bezug auf die

Dispersion. Durch die Arbeiten von J. F. Eykman[1]) ist nämlich mit aller Sicherheit nachgewiesen worden, dass die Allylbenzolderivate und die Isoallyl- oder Propenylbenzolderivate, welche nicht sättigungs-, sondern stellungsisomer sind und sich voneinander nur dadurch unterscheiden, dass in den ersteren die Gruppe $-CH_2-CH=CH_2$, in den anderen die Gruppe $-CH=CH-CH_3$ mit dem Benzolkern vereinigt ist, ein sehr verschiedenes Dispersionsvermögen und daher selbstverständlich auch ein verschiedenes Refraktionsvermögen besitzen. Es zeigt sich ganz allgemein, dass die Propenylderivate die grössere Zerstreuung und Brechung bewirken. So verdienstvoll diese qualitativ ganz sicher gestellten Resultate der Arbeiten Eykmans sind, so scheinen mir seine Messungen doch nicht genau genug zu sein, um hier zu quantitativen Ermittelungen, zu welchen die grösstmögliche Genauigkeit unbedingt notwendig ist, dienen zu können.

Wenden wir uns nun zur Erörterung des optischen Verhaltens sättigungsisomerer Körper, so braucht nur daran erinnert zu werden, dass in Bezug auf das Refraktionsvermögen niemals eine Übereinstimmung stattfindet. Diese Thatsache ist bereits vor 10 Jahren von mir nachgewiesen worden. Ganz dasselbe ergiebt sich nun auch hinsichtlich der Dispersion.

Aus der nachfolgenden Tabelle 6 ersieht man, dass die verschiedenartige Verteilung der Valenz in sättigungsisomeren Körpern das Zerstreuungsvermögen sehr viel stärker beeinflusst, als das Brechungsvermögen. Zwischen Aldehyd und Paraldehyd zum Beispiel beträgt der Unterschied im Brechungsvermögen $\mathfrak{R}_\alpha$ ungefähr 8 Prozent, im Dispersionsvermögen $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ aber gegen 30 Prozent. Der gewöhnliche Aldehyd mit dem doppelt gebundenen Sauerstoff (O'') zeigt die grösseren Werte. Bei Substanzen, wie Allylalkohol und Propylaldehyd, welche sich voneinander dadurch unterscheiden, dass in der einen doppelt gebundener Kohlenstoff oder eine Äthylengruppe (|=), in der anderen aber doppelt gebundener Sauerstoff enthalten ist, sind Dispersions- und Refraktionswerte stets dort grösser, wo die Äthylengruppe vorkommt. Es geht also aus vorstehendem Material schon hervor, dass der doppelt gebundene Sauerstoff das Licht nicht allein stärker bricht, sondern namentlich auch stärker zerstreut als der einfach gebundene (O'), und dass die doppelte Bindung des Kohlenstoffs in dieser selben Richtung, aber noch intensiver wirkt. Wir werden dieses qualitative Resultat alsbald quantitativ verfolgen.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesell. **22**, 2736. 1889; **23**, 855. 1890.

Tabelle 6.

Isomere Körper mit verschiedenartiger Verteilung der Valenz (Sättigungsisomere).

I Beob-achter	II	III	IV $\mathfrak{N}_\alpha$	V $\mathfrak{M}_\alpha$	VI $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	VII $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
L.	Aldehyd	C_2H_4O''	0·2615	11·50	0·0070	0·31
B.	Paraldehyd	$(C_2H_4O')_3$	0·2454	3.(10·80)	0·0054	3.(0·24)
B.	Allylalkohol	$C_3H_6O'\|=$	0·2904	16·85	0·0093	0·54
B.	Propylaldehyd	C_3H_6O''	0·2747	15·93	0·0071	0·41
B.	Acroleïn	$C_3H_4O''\|=$	0·2858	16·01	0·0130	0·73
B.	Propargylalkohol	$C_3H_4O'\|\equiv$	0·2648	14·83	0·0080	0·45
B.	Allyläthyläther	$C_5H_{10}O'\|=$	0·3068	26·39	0·0091	0·78
L.	Valleral	$C_5H_{10}O''$	0·2943	25·31	0·0076	0·65
Kf.	Allyldiäthylkarbinol, 21·7°	$C_8H_{16}O'\|=$	0·3103	39·72	0·0085	1·09
B.	Methylhexylketon	$C_8H_{16}O''$	0·3052	39·07	0·0076	0·97
Kf.	Diallylpropylkarbinol, 21·1°	$C_{10}H_{18}O'\|=_2$	0·3134	48·27	0·0092	1·42
Kf.	Terpineol, 19·7°	$C_{10}H_{18}O'\|=$	0·3049	46·95	0·0082	1·26
Kf.	Citren, 21·3°	$C_{10}H_{16}\|=_3$	0·3313	45·06	0·0109	1·48
Kf.	Pinen, 20·3°	$C_{10}H_{16}\|=$	0·3218	43·77	0·0093	1·26

Zu diesem Ende ist es notwendig, die Atomdispersion der Elemente abzuleiten, und da mir ein bisher erst teilweise ausgenutztes Material in den zahlreichen Beobachtungen von Landolt und von mir selbst zu Gebote steht, so ergreife ich die Gelegenheit, um zugleich eine Neuberechnung der Atomrefraktionen, die nach mehreren Richtungen wünschenswert erschien, vorzunehmen.

IV. Das optische Verhalten homologer Verbindungen.

Bekanntlich hat Herr Conrady[1]) vor ungefähr einem Jahre die Atomrefraktionen für das Natriumlicht aus Landolts und aus meinen Versuchen abgeleitet und er hat sich dabei allerdings des vollkommensten Rechenverfahrens, nämlich der Methode der kleinsten Quadrate bedient. Dagegen ist von ihm bei weitem nicht alles zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial verwertet, sondern unter demselben, wie mir scheint, nicht ohne gewisse Willkür eine Auswahl getroffen worden.

Für die folgenden Untersuchungen habe ich nicht nur das von Landolt und von mir herrührende Beobachtungsmaterial, welches allein gegen 130 Körper aufweist, benutzt,[2]) sondern auch eine Anzahl zu-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 210. 1889.

[2]) Mit Fortlassung einiger Bestimmungen, welche, wie z. B. die für essigsaures Amylen und essigsaures Äthylen, offenbar nicht genau sind.

verlässiger Messungen Kanonnikoff's und einiger anderer Forscher. Dieses umfangreiche Material der gewaltigen Rechnerei mittelst der Methode der kleinsten Quadrate zu unterziehen schien mir nicht erforderlich, vielmehr habe ich es für ausreichend erachtet, die Ableitung der Konstanten nach den seither eingeschlagenen Methoden vorzunehmen, die mit Umsicht gehandhabt leicht und sicher zum Ziele führen und sich bislang bewährt haben.

Es handelt sich da zunächst um die Feststellung der Fundamentalwerte in Bezug auf Refraktion und Dispersion für das Inkrement CH_2. Zu diesem Zwecke sind in der folgenden Tabelle 7 die Beobachtungen nach homologen Reihen geordnet. Die erste Abteilung enthält die Methanderivate und zwar die hierher gehörigen homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren u. s. w., die zweite die Olefin-, die dritte die Benzolverbindungen.

Wir richten unser Augenmerk fürs erste auf die Methanderivate. In Kolumne III sind die Werte des spezifischen Brechungsvermögens, $\mathfrak{R}_\alpha$, verzeichnet. Es ergiebt sich schon aus der ersten Reihe der Alkohole, dass das spezifische Brechungsvermögen homologer Verbindungen mit wachsendem Molekulargewicht ansteigt. Dass diese Steigerung indessen eine graduell abnehmende ist, je grösser das Molekulargewicht wird, d. h. je mehr sich die Zusammensetzung der Formel $n(CH_2)$ nähert, folgt unmittelbar aus der Differenzkolumne IV. Es findet mit wachsendem Molekulargewicht eine derartige asymptotische Annäherung des spezifischen Brechungsvermögens an eine Grenze auch für alle anderen homologen Reihen der Methanderivate statt.

Das spezifische Dispersionsvermögen $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ zeigt, wie aus Kolumne V ersichtlich, ebenfalls eine Zunahme, je höher man in einer homologen Reihe ansteigt. Die Differenzen der Einzelwerte in Kolumne VI sind indessen so gering und daher von den unvermeidlichen Versuchsfehlern so stark beeinflusst, dass die auch hier sehr wahrscheinliche graduelle Abnahme der Inkremente nicht mit gleicher Bestimmtheit nachzuweisen ist.

Die Molekularrefraktion in Kolumne VII wächst natürlich mit dem Molekulargewicht und die Differenzen oder Inkremente in Kolumne VIII zeigen für eine gleiche Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 eine bemerkenswerte Konstanz. Es findet in den verschiedenen homologen Reihen weder ein stetiges Wachstum noch eine stetige Abnahme statt, sondern es ist bald das eine bald das andere bemerkbar und in mehreren homologen Reihen schwanken wieder die einzelnen Werte der Inkremente bald nach der positiven, bald nach der negativen Seite um einen Mittel-

Tabelle 7. Refraktions- und Dispersionswerte von CH_2.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
		$\mathfrak{N}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{M}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff.
I. Methanderivate:									
1. Alkohole:									
Methyl-Alkohol	CH_4O	0·2550		0·0059		8·16		0·19	
Äthyl-Alkohol	C_2H_6O	0·2762	+ 0·0212	0·0063	+ 0·0004	12·71	+ 4·55	0·29	+ 0·10
Propyl-Alkohol	C_3H_8O	0·2903	+ 0·0141	0·0068	+ 0·0005	17·42	+ 4·71	0·41	+ 0·12
Butyl-Alkohol	$C_4H_{10}O$	0·2974	+ 0·0071	0·0070	+ 0·0002	22·01	+ 4·59	0·52	+ 0·11
Isobutyl-Alkohol	$C_4H_{10}O$	0·2967		0·0069		21·96		0·51	
Isoamyl-Alkohol	$C_5H_{12}O$	0·3025	+ 0·0058	0·0073	+ 0·0004	26·62	+ 4·66	0·64	+ 0·13
Isopropyl-Alkohol	C_3H_8O	0·2907		0·0070		17·44		0·42	
Trimethylkarbinol	$C_4H_{10}O$	0·2985	+ 0·0078	0·0072	+ 0·0002	22·09	+ 4·65	0·53	+ 0·11
Methylhexylkarbinol	$C_8H_{18}O$	0·3104	5. + 0·0040	0·0075	5. + 0·0001	40·35	5. + 4·58	0·97	5. + 0·11
						Mittel:	+ 4·616		+ 0·112
2. Aldehyde:									
Acet-Aldehyd	C_2H_4O	0·2615		0·0070		11·50		0·31	
Propyl-Aldehyd	C_3H_6O	0·2747	+ 0·0132	0·0071	+ 0·0001	15·93	+ 4·43	0·41	+ 0·10
Butyl-Aldehyd	C_4H_8O	0·2850	+ 0·0103	0·0072	+ 0·0001	20·52	+ 4·59	0·52	+ 0·11
Önanth-Aldehyd	$C_7H_{14}O$	0·3000	3. + 0·0050	0·0073	3. + 0·00003	34·20	3. + 4·56	0·83	3. + 0·10
Isobutyl-Aldehyd	C_4H_8O	0·2856		0·0074		20·56		0·53	
Isoamyl-Aldehyd	$C_5H_{10}O$	0·2943	+ 0·0087	0·0076	+ 0·0002	25·31	+ 4·75	0·65	+ 0·12
Chloral	C_2HCl_3O	0·1788		0·0050		26·37		0·74	
Butylchloral	$C_4H_5Cl_3O$	0·2009	2. + 0·0110	0·0054	2. + 0·0002	35·25	2. + 4·44	0·94	2. + 0·10
						Mittel:	+ 4·542		+ 0·104
3. Ketone:									
Aceton	C_3H_6O	0·2767		0·0074		16·05		0·43	
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	0·3052	5. + 0·0057	0·0076	5. + 0·00004	39·07	5. + 4·60	0·97	5. + 0·11

Tabelle 7. Refraktions- und Dispersionswerte von CH_2. (Fortsetzung 1.)

I	II	III $\mathfrak{N}_\alpha$	IV Diff.	V $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	VI Diff.	VII $\mathfrak{M}_\alpha$	VIII Diff.	IX $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	X Diff.
4. Säuren:									
Ameisen-Säure	CH_2O_2	0·1853		0·0050		8·52		0·23	
Essig-Säure	$C_2H_4O_2$	0·2155	+ 0·0302	0·0053	+ 0·0003	12·93	+ 4·41	0·32	+ 0·09
Propion-Säure	$C_3H_6O_2$	0·2354	+ 0·0199	0·0057	+ 0·0004	17·42	+ 4·49	0·42	+ 0·10
Butter-Säure	$C_4H_8O_2$	0·2505	+ 0·0151	0·0061	+ 0·0004	22·05	+ 4·63	0·54	+ 0·12
Önanth-Säure	$C_7H_{14}O_2$	0·2758	3. + 0·0084	0·0069	3. + 0·0003	35·85	3. + 4·60	0·89	3. + 0·12
Isobutter-Säure	$C_4H_8O_2$	0·2503		0·0060		22·03		0·53	
Isovalerian-Säure	$C_5H_{10}O_2$	0·2620	+ 0·0117	0·0065	+ 0·0005	26·72	+ 4·69	0·66	+ 0·13
Isocapron-Säure	$C_6H_{12}O_2$	0·2691	+ 0·0071	0·0066	+ 0·0001	31·22	+ 4·50	0·77	+ 0·11
						Mittel:	+ 4·566		+ 0·112
5. Äther:									
Äthyl-Äther	$C_4H_{10}O$	0·3015		0·0074		22·31		0·55	
Propyläthyl-Äther	$C_5H_{12}O$	0·3044	+ 0·0029	0·0075	+ 0·0001	26·79	+ 4·48	0·66	+ 0·11
Methylal	$C_3H_8O_2$	0·2513		0·0058		19·10		0·44	
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0·2786	3. + 0·0091	0·0065	3. + 0·0002	32·88	3. + 4·59	0·77	3. + 0·11
						Mittel:	+ 4·582		+ 0·110
6. Ester:									
Ameisensaures Äthyl	$C_3H_6O_2$	0·2423		0·0059		17·93		0·44	
Ameisensaures Isoamyl	$C_6H_{12}O_2$	0·2729	3. + 0·0102	0·0066	3. + 0·0002	31·66	3. + 4·58	0·77	3. + 0·11
Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	0·2437		0·0059		18·03		0·44	
Essigsaures Äthyl	$C_4H_8O_2$	0·2515	+ 0·0078	0·0060	+ 0·0001	22·14	+ 4·11	0·53	+ 0·09
Essigsaures Propyl	$C_5H_{10}O_2$	0·2630	+ 0·0115	0·0063	+ 0·0003	26·83	+ 4·69	0·64	+ 0·11
Buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	0·2626		0·0063		26·79		0·64	
Buttersaures Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	0·2690	+ 0·0064	0·0065	+ 0·0002	31·20	+ 4·41	0·75	+ 0·11
Isovaleriansaures Methyl	$C_6H_{12}O_2$	0·2712		0·0067		31·46		0·78	
Isovaleriansaures Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	0·2768	+ 0·0056	0·0068	+ 0·0001	35·98	+ 4·52	0·88	+ 0·10
Isovaleriansaures Isoamyl	$C_{10}H_{20}O_2$	0·2890	3. + 0·0041	0·0070	3. + 0·0001	49·72	3. + 4·58	1·21	3. + 0·11
Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	0·2437		0·0059		18·03		0·44	
Buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	0·2626	2. + 0·0094	0·0063	2. + 0·0002	26·79	2. + 4·38	0·64	2. + 0·10
Isovaleriansaures Methyl	$C_6H_{12}O_2$	0·2712	+ 0·0086	0·0067	+ 0·0004	31·46	+ 4·67	0·78	+ 0·14
Ameisensaures Äthyl	$C_3H_6O_2$	0·2423	+ 0·0092	0·0059	+ 0·0001	17·93	+ 4·21	0·44	+ 0·09

Essigsaures Äthyl	$C_4H_8O_2$	0·2515	2. + 0·0087	0·0060	2. + 0·0002	22·14	2. + 4·53	0·53	2. + 0·11
Buttersaures Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	0·2690	+ 0·0078	0·0065	+ 0·0003	31·20	+ 4·78	0·75	+ 0·13
Isovaleriansaures Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	0·2768		0·0068		35·98		0·88	
Chloressigsaures Äthyl	$C_4H_7ClO_2$	0·2187	+ 0·0123	0·0053	+ 0·0004	26·79	+ 4·74	0·65	+ 0·13
αChlorpropionsaures Äthyl	$C_5H_9ClO_2$	0·2310	+ 0·0108	0·0057	+ 0·0003	31·53	+ 4·86	0·78	+ 0·12
Chlorbuttersaures Äthyl	$C_6H_{11}ClO_2$	0·2418		0·0060		36·39		0·90	
Dichloressigsaures Äthyl	$C_4H_6Cl_2O_2$	0·2040	+ 0·0098	0·0052	+ 0·0002	32·03	+ 4·53	0·81	+ 0·11
Dichlorpropionsaures Äthyl	$C_5H_8Cl_2O_2$	0·2138		0·0054		36·56		0·92	
						Mittel:	+ 4·541		+ 0·110
7. Oxychloride:									
Acetyl-Chlorid	C_2H_3ClO	0·2132	+ 0·0158	0·0061	+ 0·0004	16·74	+ 4·44	0·48	+ 0·12
Propionyl-Chlorid	C_3H_5ClO	0·2290	+ 0·0119	0·0065	+ 0·0001	21·18	+ 4·48	0·60	+ 0·10
Butyryl-Chlorid	C_4H_7ClO	0·2409		0·0066		25·66		0·70	
Isobutyryl-Chlorid	C_4H_7ClO	0·2412	+ 0·0111	0·0068	+ 0·0001	25·68	+ 4·72	0·72	+ 0·11
Isovaleryl-Chlorid	C_5H_9ClO	0·2523		0·0069		30·40		0·83	
						Mittel:	+ 4·512		+ 0·110
8. Bromide:									
Äthyl-Bromid	C_2H_5Br	0·1741	+ 0·0174	0·0054	+ 0·0003	18·98	+ 4·58	0·59	+ 0·11
Propyl-Bromid	C_3H_7Br	0·1915	2. + 0·0136	0·0057	2. + 0·0003	23·56	2. + 4·73	0·70	2. + 0·11
Isoamyl-Bromid	$C_5H_{11}Br$	0·2186		0·0062		33·01		0·93	
						Mittel:	+ 4·677		+ 0·113
9. Jodide:									
Methyl-Jodid	CH_3J	0·1356	+ 0·0188	0·0063	+ 0·0004	19·25	+ 4·84	0·90	+ 0·14
Äthyl-Jodid	C_2H_5J	0·1544	+ 0·0146	0·0067	+ 0·0001	24·09	+ 4·64	1·04	+ 0·11
Propyl-Jodid	C_3H_7J	0·1690	+ 0·0117	0·0068	+ 0·0001	28·73	+ 4·52	1·15	+ 0·11
Butyl-Jodid	C_4H_9J	0·1807		0·0069		33·25		1·26	
						Mittel:	+ 4·664		+ 0·119
				Hauptmittel für die Methanderivate:			+ 4·570		+ 0·110
II. Olefine:									
Amylen	C_5H_{10}	0·3520	3. — 0·0024	0·0106	3. — 0·0002	24·64	3. + 4·66	0·74	3. + 0·13
Octylen	C_8H_{16}	0·3447		0·0100		38·61		1·12	
Valerylen	C_5H_8	0·3554	— 0·0045	0·0122	± 0·0000	24·16	+ 4·61	0·83	+ 0·17
Diallyl	C_6H_{10}	0·3509		0·0122		28·77		1·00	
						Mittel:	+ 4·652		

Tabelle 7. Refraktions- und Dispersionswert von CH_2 (Fortsetzung 2).

I	II	III $\mathfrak{N}_a$	IV Diff.	V $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_a$	VI Diff.	VII $\mathfrak{M}_a$	VIII Diff.	IX $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_a$	X Diff.
III. Benzolderivate:									
1. Kohlenwasserstoffe:									
Benzol	C_6H_6	0·3324		0·0151		25·93		1·18	
Toluol	C_7H_8	0·3347	+ 0·0023	0·0148	— 0·0003	30·79	+ 4·86	1·36	+ 0·18
m. Xylol	C_8H_{10}	0·3370	+ 0·0023	0·0145	— 0·0003	35·73	+ 4·94	1·54	+ 0·18
Mesitylen	C_9H_{12}	0·3361	— 0·0009	0·0136	— 0·0009	40·33	+ 4·60	1·63	+ 0·09
Toluol	C_7H_8	0·3347		0·0148		30·79		1·36	
Äthylbenzol	C_8H_{10}	0·3343	— 0·0004	0·0142	— 0·0006	35·44	+ 4·65	1·50	+ 0·14
						Mittel:	+ 4·799		
2. Alkohole:									
Phenol	C_6H_6O	0·2952		0·0138		27·75		1·30	
Benzylalkohol	C_7H_8O	0·2984	+ 0·0032	0·0127	— 0·0011	32·23	+ 4·48	1·37	+ 0·07
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O$	0·3070	2. + 0·0043	0·0130	2. + 0·0002	41·75	2. + 4·76	1·77	2. + 0·20
						Mittel:	+ 4·666		
3. Ester:									
Benzoësaures Methyl	$C_8H_8O_2$	0·2761		0·0127		37·55		1·73	
Benzoësaures Äthyl	$C_9H_{10}O_2$	0·2813	+ 0·0052	0·0125	— 0·0002	42·20	+ 4·65	1·87	+ 0·14
Hydrozimmtsaures Äthyl	$C_{11}H_{14}O_2$	0·2857	2. + 0·0022	0·0104	2. — 0·0011	50·85	2. + 4·33	1·86	2. — 0·005
						Mittel:	+ 4·390		
4. Amine:									
Anilin	C_6H_7N	0·3255		0·0187		30·27		1·74	
o. Toluidin	C_7H_9N	0·3269	+ 0·0014	0·0177	— 0·0010	34·98	+ 4·71	1·89	+ 0·15
Anilin	C_6H_7N	0·3255		0·0187		30·27		1·74	
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	0·3337	2. + 0·0041	0·0203	2. + 0·0008	40·38	2. + 5·06	2·46	2. + 0·36
						Mittel:	+ 4·986		
				Hauptmittel für die Benzolreihe:			+ 4·722		

wert, wie diese Mittelwerte der homologen Reihen sich um ein gemeinsames Generalmittel hin und her bewegen.

In welcher Weise diese Mittelwerte und das Hauptmittel abgeleitet wurden, darüber wird hier eine kurze Bemerkung, die auch für alles folgende gilt, am Platze sein.

In homologen Reihen kann der mittlere Wert einer physikalischen Grösse für einen bestimmten Zusammensetzungsunterschied bekanntlich nicht etwa derart erhalten werden, dass man einfach aus den einzelnen Differenzen das arithmetische Mittel zieht. In solchen Fällen gleicher Intervalle ergiebt sich vielmehr der wahre Mittelwert, indem man jedes Glied der Reihe mit sämtlichen anderen kombiniert und aus der so erhaltenen Anzahl $\frac{1}{2} n (n - 1)$ der Differenzen das Mittel zieht, zu welchem Resultat man auch auf kürzerem Wege gelangt, indem man die Differenz des letzten und ersten, vorletzten und zweiten u. s. w. Beobachtungswertes nimmt, jede solche Differenz mit der Zahl der in ihr enthaltenen Vielfachen des betreffenden Intervalls als Gewicht multipliziert und dann aus der Summe aller dieser Grössen durch Division mit der Gesamtzahl der darin repräsentierten Intervalle das Mittel ableitet. Bei diesem auch von mir eingeschlagenen Verfahren verschwindet bei einer Reihe mit ungerader Zahl von Gliedern nur der Einfluss des mittelsten, aber auch diesen Beobachtungswert kann man häufig noch durch eine geeignete Kombination nutzbar machen.

So finden wir z. B. in der Reihe der Säuren fünf normale und drei Isoverbindungen angeführt. Um nun den Verlust der Mittelglieder Propion- und Isovaleriansäure zu vermeiden, kombinieren wir auch diese beiden mit einander, da dieselben zwar in etwas anderer Art, aber offenbar ebenfalls homolog sind.

Auf diese Weise ergab sich bei den Methanderivaten in Bezug auf die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_\alpha$ und den Unterschied in der Zusammensetzung von CH_2:

	Summe der Intervalle		Summe der Differenzen		Quotient oder Mittelwert
bei den Alkoholen	17	:	78·48		4·616
„ „ Aldehyden	29	:	131·72		4·542
„ „ Ketonen	5	:	23·02		4·60
„ „ Säuren	48	:	219·20		4·566
„ „ Äthern	10	:	45·82		4·582
„ „ Estern	60	:	272·46		4·541
„ „ Oxychloriden	5	:	22·56		4·512
„ „ Bromiden	9	:	42·09		4·677
„ „ Jodiden	10	:	46·64		4·664
aus sämtlichen Methanderivaten	193	:	881·99	=	4·570

Aus einem viel kleineren Beobachtungsmaterial hatte **Landolt** früher[1]) den Wert 4·56 als Refraktionsinkrement von CH_2 abgeleitet, also einen mit dem obigen praktisch identischen Wert.

Die vorstehende Zusammenstellung wird in Zukunft dazu dienen können, um neue Beobachtungen ohne weiteres mit in Rechnung zu ziehen.

Wenden wir uns jetzt zur Erörterung der Molekulardispersion, so zeigt sich zunächst wieder ein Wachstum mit steigendem Molekulargewicht und zwar ergiebt sich auch hier, für den Ausdruck $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$, ein merklich konstantes Inkrement für den Zuwachs von CH_2. Die einzelnen Differenzen in Kolumne X zeigen zwar unter einander relativ (prozentisch) stärkere Abweichungen als dies in Kolumne VIII bezüglich der Molekularrefraktion der Fall ist, zieht man aber den früher festgestellten Einfluss der Versuchsfehler auf diese kleinen Zahlenwerte in Betracht, so muss man die Uebereinstimmung sogar eine ganz überraschend gute nennen. In der That können die Abweichungen der einzelnen Differenzwerte wohl in allen Fällen den Versuchsfehlern zugeschrieben werden. Auch hier findet man in den verschiedenen homologen Reihen weder ein kontinuierliches Wachsen noch Abnehmen der Differenzen beim Ansteigen in der Reihe, sondern tendenzlose Oscillationen um einen mittleren Wert.

Es ergeben sich für die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ bei dem Zuwachs von CH_2 in der Zusammensetzung folgende Resultate:

	Summe der Intervalle		Summe der Differenzen		Quotient oder Mittelwert
bei den Alkoholen	17	:	1·90		0·112
„ „ Aldehyden	29	:	3·03		0·104
„ „ Ketonen	5	:	0·54		0·11
„ „ Säuren	48	:	5·36		0·112
„ „ Äthern	10	:	1·10		0·110
„ „ Estern	60	:	6·61		0·110
„ „ Oxychloriden	5	:	0·55		0·110
„ „ Bromiden	9	:	1·02		0·113
„ „ Jodiden	10	:	1·19		0·119
aus sämtlichen Methanderivaten	193	:	21·30	=	0·110

Es zeigt sich sonach aus den vorliegenden Beobachtungen, dass innerhalb aller bisher untersuchten homologen Reihen der Methanabkömmlinge, nicht nur die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_\alpha$, sondern auch die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ für den Zuwachs von CH_2 in der Zusammensetzung um sehr annähernd konstante Beträge zunimmt, und zwar die Molekular-

[1]) **Landolt**, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 64, 1882. Lieb. Ann. **213**, 75. 1882.

brechung im Mittel aus allen einzelnen Beobachtungen um 4·570, ebenso die Molekularzerstreuung um 0·110.

In der II. und III. Abteilung der Tabelle 7 findet man eine, freilich sehr viel kleinere Anzahl von Beobachtungen für die Olefine und Benzolderivate.

Hier zeigen sich nun vielfach ganz andere Verhältnisse als bei den Methanabkömmlingen. Während bei diesen das spezifische Brechungsvermögen $\mathfrak{N}_\alpha$ mit steigendem Molekulargewicht ausnahmslos zunimmt, findet dies bei den Olefinen und Benzolverbindungen keineswegs immer statt, sondern wir sehen auch negative Differenzen in Kolumne IV auftreten, d. h. das spezifische Brechungsvermögen nimmt unter diesen Umständen auch zuweilen ab. In Bezug auf das spezifische Dispersionsvermögen $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ bildet eine solche Abnahme sogar die Regel. Da bei den Kohlenwasserstoffen dieser Reihen mit wachsendem Molekulargewicht, ungleich den Methanverbindungen, der Kohlenstoffgehalt nicht zu-, sondern abnimmt, so wäre man versucht zu vermuten, dass hierdurch auch die Verminderung des Dispersionsvermögens dieser Kohlenwasserstoffe bedingt wird. Wenn dieser Umstand auch in dem angedeuteten Sinne von Einfluss sein mag, so kann er doch nicht allein massgebend wirken, insofern bei den aromatischen Alkoholen, Estern und Aminen mit wachsendem Molekulargewicht der prozentische Kohlenstoffgehalt wächst, während die spezifische Dispersion, wie aus der Tabelle ersichtlich, auch in solchen Fällen meistens, wenn auch nicht immer, abnimmt. Bei den Verbindungen dieser Reihen zeigt sich also ein fühlbarer Einfluss der eigentlichen Atomgruppierung, wie schon bei Erörterung der Isomerie innerhalb ungesättigter Verbindungen erwähnt wurde.

Vergleicht man die Molekularrefraktion dieser Körper, so zeigt sich für den Zuwachs von CH_2 ein nicht ganz so konstantes Inkrement als innerhalb der Methanabkömmlinge. Die erheblicheren Schwankungen rühren hier ohne Zweifel daher, dass die Dispersion der homologen Körper nicht dieselbe Regelmässigkeit zeigt wie bei den Verbindungen der Fettreihe. Bei den Benzolderivaten ergab sich in Bezug auf das Refraktionsinkrement für CH_2 folgendes:

	Summe der				Quotient
	Intervalle		Differenzen		oder Mittelwert
bei den Kohlenwasserstoffen	11	:	52·79		4·799
„ „ Alkoholen	9	:	42·00		4·666
„ „ Estern	5	:	21·95		4·390
„ „ Aminen	5	:	24·93		4.986
aus sämtlichen Benzolderivaten	30	:	141·67	=	4·722

Das Hauptmittel 4·722 liegt also in der aromatischen Reihe, nach den bisherigen Beobachtungen, etwas höher als in der Fettreihe.

Während in Bezug auf die Molekularrefraktion noch immerhin eine leidliche Konstanz des Inkrements für den Zuwachs von CH_2 bemerkbar ist, verschwindet eine solche in Bezug auf die Molekulardispersion bei diesen ungesättigten Verbindungen vollkommen. Dies zeigt sich schon bei den Olefinen und in noch ausgesprochenerem Masse bei den Benzolderivaten. Innerhalb der Reihen der Kohlenwasserstoffe und der Amine betragen die Abweichungen der einzelnen Differenzwerte für CH_2 gegen 100 Prozent, bei den Alkoholen 300 Prozent, und bei den Estern kommt sogar für den Zuwachs von $2\,CH_2$ eine Abnahme der Molekulardispersion vor.

Das verfügbare Beobachtungsmaterial innerhalb homologer Reihen ungesättigter Verbindungen ist noch zu dürftig, um irgend welche Regelmässigkeit bezüglich der Dispersion zu erkennen, so viel lässt sich aber jetzt schon sagen, dass hier die Verhältnisse erheblich verwickelter liegen, als bei den Methanabkömmlingen.

V. Die optischen Konstanten des Karbonylsauerstoffs.

Die Kenntnis des Refraktions- und Dispersionsäquivalents für CH_2 bei den Fettkörpern kann nun zur Ableitung der Atomrefraktionen resp. -dispersionen verwertet werden. Eine unmittelbare Trennung der Werte für CH_2 in solche für C und solche für H gestattet das verfügbare Beobachtungsmaterial nicht, sondern man ist leider auf einen indirekten und daher weniger sicheren Weg angewiesen, indem man nämlich zunächst mittelst der Werte für CH_2 die optischen Konstanten für den Sauerstoff in seinen verschiedenen Bindungsformen ableitet.

In Tabelle 8 finden wir eine Zusammenstellung von Aldehyden und Ketonen der Formel $C_nH_{2n}O$, aus deren Molekularkonstanten man durch Subtraktion der Werte für $n\,CH_2$ die Atomrefraktion bezw. Atomdispersion des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms, O'', erhält. Auf diese Weise ergab sich:

$\mathfrak{M}_\alpha$			$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		
Anzahl der Differenzen	Summe der Differenzen	Mittel	Anzahl der Differenzen	Summe der Differenzen	Mittel
8	: 18·62	= 2·328	8	: 0·69	= 0·086

Die Abweichungen der aus den einzelnen Beobachtungen abgeleiteten Atomrefraktionen des Karbonylsauerstoffs untereinander und vom Mittelwert 2·328 überschreiten in keinem Falle die zulässigen Beobach-

Tabelle 8.

Atomrefraktion und -dispersion des O''.

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Differenz	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Differenz
1. Aldehyde und Ketone:					
Acetaldehyd	C_2H_4O'' $2(CH_2)$	11·50 9·14	2·36	0·31 0·22	0·09
Propylaldehyd	C_3H_6O'' $3(CH_2)$	15·93 13·71	2·22	0·41 0·33	0·08
Aceton	C_3H_6O'' $3(CH_2)$	16·05 13·71	2·34	0·43 0·33	0·10
Butylaldehyd	C_4H_8O'' $4(CH_2)$	20·52 18·28	2·24	0·52 0·44	0·08
Isobutylaldehyd	C_4H_8O'' $4(CH_2)$	20·56 18·28	2·28	0·53 0·44	0·09
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O''$ $5(CH_2)$	25·31 22·85	2·46	0·65 0·55	0·10
Önanthol	$C_7H_{14}O''$ $7(CH_2)$	34·20 31·99	2·21	0·83 0·77	0.06
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O''$ $8(CH_2)$	39·07 36·56	2·51	0·97 0·88	0·09
		Mittel:	2·328		0·086

tungsfehler und ebenso liegen die Unterschiede der einzelnen Atomdispersionen, deren Mittelwert zu 0·086 gefunden wurde, innerhalb der Fehlergrenzen. Für die Atomrefraktion von O'' war früher von Landolt ein fast identischer Wert, nämlich 2·34, ermittelt worden. Aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial, dessen Vermehrung nach dieser Richtung freilich wünschenswert wäre, ergiebt sich also eine sehr annähernde Konstanz sowohl in Bezug auf die Atomrefraktion als in Bezug auf die Atomdispersion des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms. Inwiefern dieser zunächst für die Körper der Fettreihe gültige Satz auch für andere Verbindungen zutrifft, muss, da einschlägige Beobachtungen zur Zeit noch fehlen, einer späteren Untersuchung zu entscheiden vorbehalten bleiben.

VI. Der Hydroxylsauerstoff.

Zur Ableitung der optischen Konstanten des an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundenen, des Hydroxylsauerstoffs O', kann zunächst eine Vergleichung der Beobachtungsdata für Säuren und Aldehyde, für Säuren und Oxysäuren und für ein- und mehrwertige Alkohole dienen. In der folgenden Tabelle 9 sind die betreffenden Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Es zeigt sich, dass sowohl die spezifische Refraktion $\mathfrak{R}_\alpha$ als auch

die spezifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ bei den Säuren stets kleiner ist als bei den zugehörigen Aldehyden, ebenso bei den Oxysäuren kleiner als bei den Säuren, bei den mehrwertigen Alkoholen kleiner als bei den einwertigen. Der Zutritt von Sauerstoff bewirkt also in allen Fällen eine Depression des spezifischen Refraktions- und Dispersionsvermögens. Diese Depression ist eine mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt abnehmende, wie sich beim Vergleich der homologen Fettsäuren mit den homologen Fettaldehyden ergiebt. Bei isomeren Körperpaaren, wie Buttersäure und Butylaldehyd, Isobuttersäure und Isobutylaldehyd, Glycerin und Propylalkohol, Glycerin und Isopropylalkohol ist die Abnahme von Brechung und Zerstreuung, wie nach dem vorstehenden zu erwarten war, eine annähernd gleiche.

Durch Abzug der Molekularrefraktion des weniger oxydierten Körpers von derjenigen des sauerstoffreicheren ergiebt sich die, wie man sieht, in den einzelnen Fällen hinreichend konstant bleibende Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs O', welche im Mittel zu 1·518 gefunden wurde.

Für die Atomdispersion erhielt man auf gleichem Wege den sehr kleinen mittleren Wert 0·022. Es mag daran erinnert werden, dass die bezüglich der Molekulardispersion vorkommenden Versuchsfehler bei einem Molekulargewicht von 100 etwa den Betrag von $\pm$ 0·03 erreichen und hierdurch können die Abweichungen der einzelnen numerisch so kleinen Differenzen untereinander und vom Mittel wohl zur Genüge erklärt erscheinen. Obwohl aus den vorstehenden Zahlen dem Hydroxylsauerstoff nicht mit voller Bestimmtheit ein eigenes, sicher messbares Dispersionsäquivalent zugeschrieben werden kann, so bin ich doch der Meinung, dass der obige Mittelwert eine reelle, nicht zu vernachlässigende Grösse darstellt.

Die optischen Konstanten des Hydroxylsauerstoffs lassen sich auch in der Weise ermitteln, dass die Werte von $n(CH_2)O''$ von der beobachteten Molekularrefraktion resp. -dispersion der Säuren abgezogen wird. Auf solchem Wege ergeben sich, wie aus der zweiten Abteilung der Tabelle 9 ersichtlich, nahezu identische Atomkonstanten. Aus beiden Abteilungen der Tabelle erhält man folgende Resultate:

	$\mathfrak{M}_\alpha$					$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$				
	Summe der					Summe der				
	Intervalle		Differenzen		Mittel	Intervalle		Differenzen		Mittel
1. Säuren u. Aldehyde etc.	12	:	18·23		1·518	12	:	0·26		0·022
2. Säuren minus $n(CH_2)O''$	10	:	14·91		1·491	10	:	0·16		0·016
aus allen Beobachtungen	22	:	33·14	=	1·506	22	:	0·42	=	0·019

Tabelle 9.

Refraktions- und Dispersionswerte von O'.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
		$\mathfrak{N}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}$	Diff.	$\mathfrak{M}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff.
I. Fettreihe.									
1. Säuren und Aldhyde, Säuren u. Oxysäuren, ein- u. mehrwertige Alkohole.									
Essigsäure	$C_2H_4O''O'$	0·2155	— 0·0460	0·0053	— 0·0017	12·93	1·43	0·32	0·01
Acetaldehyd	C_2H_4O''	0·2615		0·0070		11·50		0·31	
Propionsäure	$C_3H_6O''O'$	0·2354	— 0·0393	0·0057	— 0·0014	17·42	1·49	0·42	0·01
Propylaldehyd	C_3H_6O''	0·2747		0·0071		15·93		0·41	
Buttersäure	$C_4H_8O''O'$	0·2505	— 0·0345	0·0061	— 0·0011	22·05	1·53	0·54	0·02
Butylaldehyd	C_4H_8O''	0·2850		0·0072		20·52		0·52	
Isobuttersäure	$C_4H_8O''O'$	0·2503	— 0·0353	0·0060	— 0·0014	22·03	1·47	0·53	0·00
Isobutylaldehyd	C_4H_8O''	0·2856		0·0074		20·56		0·53	
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O''O'$	0·2620	— 0·0323	0·0065	— 0·0011	26·72	1·41	0·66	0·01
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O''$	0·2943		0·0076		25·31		0·65	
Önanthsäure	$C_7H_{14}O''O'$	0·2758	— 0·0242	0·0069	— 0·0004	35·85	1·65	0·89	0·06
Önantaldehyd	$C_7H_{14}O''$	0·3000		0·0073		34·20		0·83	
Äthylenalkohol	$C_2H_6O'_2$	0·2311	— 0·0451	0·0053	— 0·0010	14·33	1·62	0·33	0·04
Äthylalkohol	C_2H_6O'	0·2762		0·0063		12·71		0·29	
Milchsäure	$C_3H_6O''O'_2$	0·2122	— 0·0232	0·0051	— 0·0008	19·09	1·67	0·46	0·04
Propionsäure	$C_3H_6O''O'$	0·2354		0·0057		17·42		0·42	
Glycerin	$C_3H_8O'_3$	0·2219	2.— 0·0342	0·0049	2.— 0·0010	20·41	2.1·50	0·45	2.0·02
Propylalkohol	C_3H_8O'	0·2903		0·0068		17·42		0·41	
Glycerin	$C_3H_8O'_3$	0·2219	2.— 0·0344	0·0049	2.— 0·0011	20·41	2.1·49	0·45	2.0·015
Isopropylalkohol	C_3H_8O'	0·2907		0·0070		17·44		0·42	
						Mittel:	1·518		0·022

Tabelle 9.

Refraktions- und Dispersionswerte von O'. (Fortsetzung.)

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Differenz	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Differenz
2. Säuren:					
Ameisensäure	$CH_2O''O'$ $(CH_2)O''$	8·52 6·90	1·62	0.23 0·20	0·03
Essigsäure	$C_2H_4O''O'$ $2(CH_2)O''$	12·93 11·47	1·46	0·32 0·31	0·01
Propionsäure	$C_3H_6O''O'$ $3(CH_2)O''$	17·42 16·04	1·38	0·42 0·42	0·00
Buttersäure	$C_4H_8O''O'$ $4(CH_2)O''$	22·05 20·61	1·44	0·54 0·53	0·01
Isobuttersäure	$C_4H_8O''O'$ $4(CH_2)O''$	22·03 20·61	1·42	0·53 0·53	0·00
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O''O'$ $5(CH_2)O''$	26·72 25·18	1·54	0·66 0·64	0·02
Isocapronsäure	$C_6H_{12}O''O'$ $6(CH_2)O''$	31·22 29·75	1·47	0·77 0·75	0·02
Önanthsäure	$C_7H_{14}O''O'$ $7(CH_2)O''$	35·85 34·32	1·53	0·89 0·86	0·03
Milchsäure	$C_3H_6O''O'_2$ $3(CH_2)O''$	19·09 16·04	2 . 1·52	0·46 0·42	2 . 0·02
		Mittel:	1·491		0·016
	Hauptmittel für die	Fettreihe	1·506		0·019
II. **Benzolreihe.**					
Phenol Benzol	C_6H_6O' C_6H_6	27·75 25·93	1·82	1·30 1·18	0·12
Benzylalkohol Toluol	C_7H_8O' C_7H_8	32·23 30·79	1·44	1·37 1·36	0·01
Phenylpropylalkohol Mesitylen	$C_9H_{12}O'$ C_9H_{12}	41·75 40·33	1·42	1·77 1·63	0·14
		Mittel:	1·56		

Aus Landolts Rechnungen ergiebt sich bei annähernd gleichem Material die Atomrefraktion für O' zu 1·515, mit Zuziehung der Ester, welche aus noch zu erörternden Gründen im vorstehenden nicht einbegriffen wurden, ein etwas höherer Wert, nämlich 1·58.

Von Interesse ist es, die Atomrefraktionen und -dispersionen des Karbonyl- und Hydroxylsauerstoffs zusammenzustellen. Bezeichnen wir diese Konstanten mit $\mathfrak{r}_\alpha$ beziehungsweise $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$, so ergab sich also:

$$\mathfrak{r}_\alpha\ O'' = 2·328 \qquad \mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha\ O'' = 0·086$$
$$\mathfrak{r}_\alpha\ O' = 1·506 \qquad \mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha\ O' = 0·019$$

Die Atomrefraktion des doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms ist demnach um circa 54 Prozent grösser als der entsprechende Wert für den Hydroxylsauerstoff. Die Atomdispersion

des Sauerstoffs in der ersteren Bindungsform ist dagegen um nicht weniger als 453 Prozent grösser als in der anderen. Der Einfluss der Verteilung der Valenz des Sauerstoffs ist somit auf die Atomdispersion desselben ein neunmal stärkerer als bezüglich der Atomrefraktion.

Wenn demnach auch die Atomdispersion des Sauerstoffs bei gleicher Bindungsweise von einem zum anderen Körper mehr differieren sollte, als dies in Bezug auf die Atomrefraktion stattfindet (was in Erwägung der Versuchsfehler wie gesagt nicht einmal wahrscheinlich ist), so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass die dispergierende Kraft des Sauerstoffatoms durch die sogenannte doppelte Bindung in einem gewaltig stärkeren Mass als die brechende Kraft zunimmt.

In der Tabelle 9 findet man zum Schluss auch einige Benzolkörper angeführt, aus welchen sich die Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs ableiten lässt. Der erhaltene Mittelwert 1·56 weicht nur wenig von dem für die Fettreihe gefundenen ab. Bezüglich der Dispersion zeigt sich bei diesen ungesättigten Verbindungen wieder keine Regelmässigkeit. Zu weiteren Schlüssen kann das geringe Beobachtungsmaterial natürlich nicht dienen.

VII. Der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoff.

Herr Conrady hat in seiner vorhin citierten Arbeit über die Atomrefraktionen für Natriumlicht nachgewiesen, dass zwischen dem Brechungsvermögen des Hydroxylsauerstoffs, wie er in Alkoholen und Säuren vorkommt, und demjenigen optischen Werte, welcher für das Sauerstoffatom in Äthern und Estern gefunden wird, ein nicht unmerklicher, 10 Prozent des ganzen Wertes betragender Unterschied besteht. Herr Conrady glaubt, dass mir dieser feinere Unterschied zwischen Hydroxyl- und Äthersauerstoff bei meinen Untersuchungen über die Atomrefraktionen des Sauerstoffs entgangen sei, und zwar infolge des von mir eingeschlagenen Verfahrens zur Ableitung der Konstanten. Herr Conrady befindet sich indessen im Irrtum. Dass ein optischer Unterschied dieser Art existiert, habe ich bei meinen zehn Jahre zurück liegenden Untersuchungen keineswegs übersehen, ich hielt es aber damals nicht für notwendig darauf aufmerksam zu machen, da dieser Unterschied immerhin gegenüber dem Einfluss der sogenannten doppelten oder Karbonylbindung des Sauerstoffs verhältnismässig gering ist und bei der Berechnung der Molekularrefraktion der Körper selten ins Gewicht fallen wird. Dass auch zur Auffindung dieses optischen Unterschiedes zwischen dem an zwei Kohlenstoffatome gebundenen und dem mit Wasserstoff und Kohlenstoff verketteten Sauerstoffatom keineswegs

die Methode der kleinsten Quadrate erforderlich ist, sondern das von mir angewandte Verfahren durchaus genügt, ist leicht nachzuweisen.

In der folgenden Tabelle 10 ist zunächst eine Anzahl von Estern dazu benutzt, um die optischen Konstanten des mit je zwei Kohlenstoffatomen verketteten Sauerstoffatoms, welches ich hinfort mit dem Symbol $O<$ bezeichne, zu ermitteln. Durch Subtraktion der Werte für $n(CH_2)O''$ von den Molekularkonstanten der nach der Formel $C_nH_{2n}O''O<$ zusammengesetzten Ester erhält man die Atomrefraktion resp. -dispersion des Äthersauerstoffatoms $O<$.

Tabelle 10. Atomrefraktion und -dispersion des $O<$.

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Diff.	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Diff.
Ameisensaures Äthyl	$C_3H_6O''O<$ $3(CH_2)O''$	17·93 16·04	1·89	0·44 0·42	0·02
Essigsaures Methyl	$C_3H_6O''O<$ $3(CH_2)O''$	18·03 16·04	1·99	0·44 0·42	0·02
Essigsaures Äthyl	$C_4H_8O''O<$ $4(CH_2)O''$	22·14 20·61	1·53	0·53 0·53	0·00
Essigsaures Propyl	$C_5H_{10}O''O<$ $5(CH_2)O''$	26·83 25·18	1·65	0·64 0·64	0·00
Buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O''O<$ $5(CH_2)O''$	26·79 25·18	1·61	0·64 0·64	0·00
Ameisensaures Isoamyl	$C_6H_{12}O''O<$ $6(CH_2)O''$	31·66 29·75	1·91	0·77 0·75	0·02
Buttersaures Äthyl	$C_6H_{12}O''O<$ $6(CH_2)O''$	31·20 29·75	1·45	0·75 0·75	0·00
Isovaleriansaures Methyl	$C_6H_{12}O''O<$ $6(CH_2)O''$	31·46 29·75	1·71	0·78 0·75	0·03
Isovaleriansaures Äthyl	$C_7H_{14}O''O<$ $7(CH_2)O''$	35·98 34·32	1·66	0·88 0·86	0·02
Isovaleriansaures Isoamyl	$C_{10}H_{20}O''O<$ $10(CH_2)O''$	49·72 48·03	1·69	1·21 1·19	0·02
Kohlensaures Äthyl	$C_5H_{10}O''O<_2$ $5(CH_2)O''$	28·22 25·18	2. 1·52	0·64 0·64	2. 0·00
Paraldehyd	$C_6H_{12}O<_3$ $6(CH_2)$	32·40 27·42	3. 1·66	0·71 0·66	3. 0·017
Äthyloxalat Äthylacetat	$C_6H_{10}O''_2O<_2$ $C_6H_{10}O''_2O<$	33·39 31·89	1·50	0·83 0·85	— 0·02
Acetal Hexan	$C_6H_{14}O<_2$ C_6H_{14}	32·88 29·70	2. 1·59	0·77 0·73	2. 0·02
		Mittel:	1·655		0·012

Die aus den verschiedenen Estern auf diese Weise abgeleiteten einzelnen Werte für die Atomrefraktion weichen untereinander nicht oder kaum mehr ab, als durch Versuchsfehler veranlasst werden kann, so dass also die verschiedene Atomgruppierung in diesen Estern keinen

wesentlichen Einfluss auf das Brechungsvermögen derselben auszuüben scheint. Die Einzelwerte für die Atomrefraktion des Äthersauerstoffs überschreiten in fast allen Fällen den vorher für den Hydroxylsauerstoff festgestellten Mittelwert. Ähnliche Zahlen ergeben sich aus Paraldehyd und aus Acetal, welche Körper gleichfalls derartige, an je zwei Kohlenstoffatome gekettete Sauerstoffatome enthalten. Ein etwas geringerer Wert ergiebt sich, indem man von der Molekularrefraktion des Äthyloxalats diejenige des Äthylacetats abzieht. Als Mittelwert aus allen Beobachtungen erhält man für die Atomrefraktion des Äthersauerstoffs die Zahl 1·655, welche um ca. 10 Prozent grösser ist, als die für den Hydroxylsauerstoff gefundene 1·506. In Bezug auf das rote Wasserstofflicht ist also das Verhältnis dieser Werte genau dasselbe, wie es Herr Conrady für Natriumlicht ermittelt hat.

Indem man in derselben Weise die Atomdispersion des Äthersauerstoffs abzuleiten sucht, ergiebt sich in einem Dritteil der Fälle die Differenz geradezu Null, in allen anderen eine so geringe, dass es nach dem verfügbaren Beobachtungsmaterial hier noch mehr als bei dem Hydroxylsauerstoff fraglich erscheint, ob durch Eintritt von Äthersauerstoffatomen die Molekulardispersion der Körper überhaupt merklich geändert wird. Wenn es der Fall sein sollte, so ist der Einfluss des Sauerstoffs in dieser Bindungsform sicherlich sehr gering, und zwar noch kleiner als derjenige des Hydroxylsauerstoffs. Als Mittel aus allen Beobachtungen ergiebt sich für die Atomdispersion des Äthersauerstoffs der Wert 0·012, während für den Hydroxylsauerstoff 0·019 gefunden wurde. Die Mittelwerte für die Refraktions- und Dispersionskonstanten des Äthersauerstoffatoms wurden aus folgenden Zahlen abgeleitet:

$\mathfrak{M}_\alpha$			$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		
Summe der Intervalle	Summe der Differenzen	Mittel	Summe der Intervalle	Summe der Differenzen	Mittel
18 :	29·79 =	1·655	18 :	0·22 =	0·012

Hervorzuheben ist der Umstand, dass die Atomrefraktion des Äthersauerstoffs um 10 Prozent höher ist als diejenige des Hydroxylsauerstoffs, während die Atomdispersion dieses Elements in der letzteren Bindungsform die geringere ist. Auch hier zeigt sich wieder, wie in vielen anderen Fällen, dass Refraktion und Dispersion keineswegs korrelative Eigenschaften sind.

VIII. Die optischen Konstanten des Wasserstoffs.

Die Atomrefraktion und -dispersion des Wasserstoffs ergiebt sich, indem man von den Molekularkonstanten der ein- und mehrwertigen

Tabelle 11. Atomrefraktion und -dispersion des H.

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Diff.	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Diff.
Methylalkohol	CH_4O' $(CH_2)O'$	8·16 6·08	2·08	0·19 0·13	0·06
Äthylalkohol	C_2H_6O' $2(CH_2)O'$	12·71 10·65	2·06	0·29 0·24	0·05
Propylalkohol	C_3H_8O' $3(CH_2)O'$	17·42 15·22	2·20	0·41 0·35	0·06
Isopropylalkohol	C_3H_8O' $3(CH_2)O'$	17·44 15·22	2·22	0·42 0·35	0·07
Butylalkohol	$C_4H_{10}O'$ $4(CH_2)O'$	22·01 19·79	2·22	0·52 0·46	0·06
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O'$ $4(CH_2)O'$	21·96 19·79	2·17	0·51 0·46	0·05
Trimethylkarbinol	$C_4H_{10}O'$ $4(CH_2)O'$	22·09 19·79	2·30	0·53 0·46	0·07
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O'$ $5(CH_2)O'$	26·62 24·36	2·26	0·64 0·57	0·07
Methylhexylkarbinol	$C_8H_{18}O'$ $8(CH_2)O'$	40·35 38·07	2·28	0·97 0·90	0·07
Äthylenalkohol	$C_2H_6O'_2$ $2(CH_2)O'_2$	14·33 12·15	2·18	0·33 0·26	0·07
Glycerin	$C_3H_8O'_3$ $3(CH_2)O'_3$	20·41 18·23	2·18	0·45 0·39	0·06
Äthyläther	$C_4H_{10}O<$ $4(CH_2)O<$	22·31 19·94	2·37	0·55 0·45	0·10
Propyläthyläther	$C_5H_{12}O<$ $5(CH_2)O<$	26·79 24·51	2·28	0·66 0·56	0·10
Methylal	$C_3H_8O<_2$ $3(CH_2)O<_2$	19·10 17·02	2·08	0·44 0·35	0·09
Acetal	$C_6H_{14}O<_2$ $6(CH_2)O<_2$	32·88 30·73	2·15	0·77 0·68	0·09
Hexan	C_6H_{14} $6(CH_2)$	29·70 27·42	2·28	0·73 0·66	0·07
Wasser	H_2O' O'	3·69 1·51	2·18	0·09 0·02	0·07
	Mittel für H_2		2·205		0·071
	„ „ H		1·103		0·036
	„ „ CH_2		4·57		0·11
	„ „ C		2·365		0·039
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$ C_6H_{15}	33·50 30·74	2·76	0·96 0·77	0·19
Atomrefraktion und -dispersion des N'			2·76		0·19

Alkohole $C_nH_{2n+2}O'_x$ die entsprechenden Werte für $n(CH_2)O'_x$ abzieht, ebenso aus den Äthern $C_nH_{2n+2}O^<_x$ durch Subtraktion der betreffenden optischen Äquivalente für $n(CH_2)O^<_x$ und aus den Paraffinen C_nH_{2n+2}, wenn man die Konstanten für $n(CH_2)$ abzieht. Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, ergeben sich auf diese Weise für die Atomrefraktion von H_2 ziemlich konstante Werte, mit welchen auch derjenige genügend übereinstimmt, der aus der Molekularbrechung des Wassers, durch Abzug der Atomrefraktion für O', erhalten wird.

Die Dispersionsäquivalente zeigen naturgemäss untereinander wieder stärkere Abweichungen, und zwar findet man durchgehends etwas höhere Werte aus den Äthern als aus den Alkoholen. Ob hier wirklich konstitutive Einflüsse vorliegen, lässt sich vorläufig, da die Beobachtungen noch nicht zahlreich genug sind und die Versuchsfehler wegen der Kleinheit der Zahlen sehr ins Gewicht fallen, nicht feststellen. In Erwägung dessen wird man wohl ungeachtet der merklichen Schwankungen der Einzelwerte doch vor der Hand das Mittel aus allen Beobachtungen als annähernde Konstante annehmen dürfen. Die aus dem Hexan und dem Wasser abgeleiteten Zahlen stimmen mit diesem mittleren Werte sehr gut überein.

Für die Refraktion und Dispersion von H_2 ergaben sich auf diese Weise aus dem vorstehenden Beobachtungsmaterial folgende Zahlenverhältnisse:

$\mathfrak{M}_\alpha$			$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		
Summe der			Summe der		
Intervalle	Differenzen	Mittel	Intervalle	Differenzen	Mittel
17	: 37·49	= 2·205	17	: 1·21	= 0·071

Die Atomrefraktion des Wasserstoffs wäre hiernach 1·103, die Atomdispersion desselben 0·036.

Zieht man die Werte für H_2 ab von dem vorher für CH_2 ermittelten, so ergiebt sich die Atomrefraktion des Kohlenstoffs zu 2·365, die Atomdispersion desselben zu 0·039.

Während die Konstanten für CH_2 aus einem sehr umfangreichen und den verschiedenartigsten Reihen angehörigen Beobachtungsmaterial abgeleitet und daher jedenfalls mit grosser Annäherung an die Wahrheit ermittelt werden konnten, ist die Zerlegung dieser optischen Äquivalente in die Werte für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff eine viel weniger sichere, da uns zu diesem Zwecke nur ein Beobachtungsmaterial von 17 Körpern zur Verfügung stand. Landolt hat die Atomrefraktionen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aus nur 5 Verbindungen

derselben Art, den ersten Alkoholen der Fettreihe, abgeleitet und demnach auch von den meinigen nicht unerheblich abweichende Resultate erhalten. Er fand für Wasserstoff 1·04, für Kohlenstoff 2·48, von welchen der erstere um 6 Prozent kleiner, der andere um 5 Prozent grösser ist als die oben angegebenen Werte.

Die Erweiterung des Beobachtungsmaterials in dieser Richtung ist um so wünschenswerter, als die Atomrefraktionen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs die Fundamentalkonstanten für alle übrigen Ableitungen bilden.

IX. Die Konstanten des Stickstoffs und der Halogene.

Für den Stickstoff lassen sich die optischen Konstanten vorläufig nur aus einer einzigen, freilich möglichst genauen Beobachtung, nämlich am Triäthylamin, ableiten. *Man erhält auf diese Weise als Atomrefraktion des Stickstoffs den Wert 2·76, als Atomdispersion 0·19.* Wegen der naturgemässen Unsicherheit dieser Konstanten werde ich von einer Verwertung meiner Beobachtungen an stickstoffhaltigen Körpern anderer Reihen bei den folgenden Ableitungen Abstand nehmen.

Die Atomrefraktionen und -dispersionen der Halogene ergeben sich aus den in Tabelle 12 angeführten Beobachtungen durch Subtraktion der entsprechenden Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Tabelle 12.

Atomrefraktion und -dispersion des *Cl*, *Br* und *J*.

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Diff.	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Diff.
Kohlenstoffperchlorid	CCl_4 C	26·40 2·37	4.6·01	0·75 0·04	4.0·18
Chloroform	$CHCl_3$ CH	21·31 3·47	3.5·95	0·58 0·08	3.0·17
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$ C_2H_4	20·92 9·14	2.5·89	0·54 0·22	2.0·16
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$ C_2H_4	21·08 9·14	2.5·97	0·55 0·22	2.0·17
Acetylchlorid	C_2H_3ClO'' C_2H_3O''	16·74 10·37	6·37	0·48 0·28	0·20
Chloral	C_2HCl_3O'' C_2HO''	26·37 8·16	3.6·07	0·74 0·20	3.0·18
Propylchlorid	C_3H_7Cl C_3H_7	20·75 14·82	5·93	0·52 0·37	0·15
Propionylchlorid	C_3H_5ClO'' C_3H_5O''	21·18 14·94	6·24	0·60 0·39	0·21
Äthylchloracetat	$C_4H_7ClO<O''$ $C_4H_7O<O''$	26·79 21·17	5·62	0·65 0·51	0·14

Tabelle 12.

Atomrefraktion und -dispersion des *Cl*, *Br* und *J*. (Fortsetzung.)

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV Diff.	V $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VI Diff.
Äthyldichloracetat	$C_4H_6Cl_2O<O''$ $C_4H_6O<O''$	32·03 20·06	2·5·99	0·81 0·47	2.0·17
Äthyltrichloracetat	$C_4H_5Cl_3O<O''$ $C_4H_5O<O''$	37·08 18·96	3.6·04	0·98 0·44	3.0·18
Butyrylchlorid	C_4H_7ClO'' C_4H_7O''	25·66 19·51	6·15	0·70 0·50	0·20
Isobutyrylchlorid	C_4H_7ClO'' C_4H_7O''	25·68 19·51	6·17	0·72 0·50	0·22
Butylchloral	$C_4H_5Cl_3O''$ C_4H_5O''	35·25 17·30	3.5·98	0·94 0·43	3.0·17
Isovalerylchlorid	C_5H_9ClO'' C_5H_9O''	30·42 24·08	6·34	0·83 0·61	0·22
Äthyl-α-Chlorpropionat	$C_5H_9ClO<O''$ $C_5H_9O<O''$	31·53 25·74	5·79	0·78 0·62	0·16
Äthyl-αβ-Dichlorpropionat	$C_5H_8Cl_2O<O''$ $C_5H_8O<O''$	36·56 24·63	2 5·97	0·92 0·58	2.0·17
Äthylchlorbutyrat	$C_6H_{11}ClO<O''$ $C_6H_{11}O<O''$	36·39 30·31	6·08	0·90 0·73	0·17
	Mittel für *Cl*		6·014		0·176
Äthylbromid	C_2H_5Br C_2H_5	18·89 10·25	8·64	0·59 0·26	0·33
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$ C_2H_4	26·83 9·14	2.8·85	0·95 0·22	2.0·37
Propylbromid	C_3H_7Br C_3H_7	23·56 14·82	8·74	0·70 0·37	0·33
Isopropylbromid	C_3H_7Br C_3H_7	23·88 14·82	9·06	0·73 0·37	0·36
Isamylbromid	$C_5H_{11}Br$ C_5H_{11}	33·01 23·96	9·05	0·93 0·59	0·34
	Mittel für *Br*		8·863		0·348
Methyljodid	CH_3J CH_2	19·25 5·67	13·58	0·90 0·15	0·75
Äthyljodid	C_2H_5J C_2H_5	24·09 10·25	13·84	1·04 0·26	0·78
Propyljodid	C_3H_7J C_3H_7	28·73 14·82	13·91	1·15 0·37	0·78
Butyljodid	C_4H_9J C_4H_9	33·25 19·39	13·86	1·26 0·48	0·78
Isobutyljodid	C_4H_9J C_4H_9	33·24 19·39	13·85	1·26 0·48	0·78
	Mittel für *J*		13·808		0·774

Für die Atomrefraktion des Chlors erhält man auf solchem Wege ziemlich übereinstimmende Werte, ob dieselben nun aus chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Säurechloriden oder Estern abgeleitet

werden. Die chemische Natur des mit dem Chlor vereinigten Restes scheint demnach auf die Atomrefraktion dieses Halogens eine eindringliche Wirkung nicht auszuüben. Immerhin sind konstitutive Einflüsse erkennbar. Man findet zum Beispiel, dass durch Anhäufung von Chlor an ein und dasselbe Kohlenstoffatom die Atomrefraktion des ersteren fast regelmässig gehoben wird. Aus Propylchlorid ergiebt sich dieselbe zu 5·93, aus Äthylidenchlorid zu 5·97, aus Chloroform zu 5·95, aus Kohlenstoffperchlorid zu 6·01. Mono-, Di- und Trichloräthylacetat liefern 5·62, 5·99 und 6·04. Ebenso scheint dem an die Karbonylgruppe gebundenen Chlor eine etwas grössere Atomrefraktion zuzukommen als dem an ein Alkyl geketteten. Aus Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und Isobutyryl- und endlich Isovalerylchlorid findet man die Werte 6·37, 6·24, 6·15 und 6·17 und schliesslich 6·34. Es sind das die höchsten in der Tabelle überhaupt vorkommenden Werte[1]). Wenn somit die konstitutiven Einflüsse auch unverkennbar sind, so ist der zahlenmässige Effekt derselben doch immerhin nicht so beträchtlich, dass eine näherungsweise Konstanz der Atomrefraktion zu verneinen wäre. Man wird vielmehr das Mittel aus allen Beobachtungen, 6·014, wohl für die meisten Zwecke als eine praktisch genügende Konstante gebrauchen können.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich nun auch bezüglich der Dispersion des Chlors. Die einzelnen Differenzen weichen voneinander auch hier, den Einfluss der Versuchsfehler berücksichtigend, nicht zu sehr ab. Und es ergeben sich auch dieselben und gleich gerichteten konstitutiven Einflüsse. Von Propylchlorid über Äthylidenchlorid und Chloroform zu Kohlenstoffperchlorid steigt die Atomdispersion des Chlors, nämlich von 0·15 zu 0·17 bei den beiden Mittelgliedern und 0·18 bei dem halogenreichsten. Die ein-, zwei- und dreifach chlorierten Äthylacetate ergeben die Atomdispersionen 0·14, 0·17 und 0·18. Ebenso liefern die Säurechloride die grössten Werte für die Atomdispersion, nämlich Acetylchlorid 0·20, Propionylchlorid 0·21, Butyryl- und Isobutyrylchlorid 0·20 resp. 0·22 und Isovalerylchlorid endlich 0·22. Diese Übereinstimmung zwischen den beiden optischen Eigenschaften macht es nur um so wahrscheinlicher, dass die bemerkbaren Regelmässigkeiten nicht auf Zufall beruhen, sondern konstitutive Ursachen haben. Den Mittelwert, 0·176, können wir nichtsdestoweniger auch hier praktisch als eine Konstante betrachten.

Weniger zahlreich sind die Beobachtungen für die Bromide und

---

[1]) Auf diese Verhältnisse hat auch schon M. Le Blanc, diese Zeitschr. 4, 554. 1889 aufmerksam gemacht.

Jodide und konstitutive Einflüsse daher nicht so bemerkbar[1]). Beim Brom wie beim Jod entfernen sich die einzelnen von dem mittleren Werte für die Atomrefraktion nur wenig und noch besser ist die Übereinstimmung in Bezug auf die Dispersion. Hier sind die Versuchsfehler wegen des erheblichen Anwachsens der Zahlenwerte nicht mehr so sehr von Belang.

Für die Atomrefraktion und -dispersion der Halogene ergeben sich aus dem genannten Beobachtungsmaterial folgende Resultate:

	$\mathfrak{M}_\alpha$					$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$				
	Summe der					Summe der				
	Intervalle		Differenzen		Mittel	Intervalle		Differenzen		Mittel
Chlor	33	:	198·46	=	6·014	33	:	5·80	=	0·176
Brom	6	:	53·18	=	8·863	6	:	2·09	=	0·348
Jod	5	:	69·04	=	13·808	5	:	3·87	=	0·774

Die hier nachgewiesene angenäherte Konstanz der Atomdispersionen der Halogene, sowie auch der kund gewordene konstitutive Einfluss, alles in Übereinstimmung mit den bei den Atomrefraktionen obwaltenden Verhältnissen, verdient eine besondere Hervorhebung. Denn durch die Regelmässigkeit dieser Beziehungen erfahren die vorhin abgeleiteten Atomdispersionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und diejenigen des Sauerstoffs in seinen verschiedenen Bindungsformen eine schätzbare Stütze. Trotz ihrer numerischen Kleinheit scheinen danach diese Werte doch ziemlich annähernd richtig und zur Auffindung von Dispersionsregelmässigkeiten hinreichend genau zu sein.

X. Der Einfluss der Äthylenbindung.

Wir gelangen nun zur Erörterung der wichtigen Frage, ob mittelst der neuen Atomrefraktionen sich, wie dies früher gefunden worden war, auch wieder annähernd konstante Refraktionsinkremente für die Äthylenbindung ergeben, und ob ferner auch etwas ähnliches bezüglich der Dispersion stattfindet. Das einschlägige Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

In der mit $\mathfrak{M}_\alpha$ überschriebenen Kolumne sind die beobachteten Molekularbrechungen der betreffenden Körper verzeichnet, unter $\mathfrak{R}_\alpha$ die Refraktionswerte, welche den in Kol. II angegebenen chemischen Formeln entsprechen. Die Differenzen in Kol. V stellen das jeweilige Refraktionsinkrement dar.

Es zeigt sich wie früher bei den mit *einer* Äthylenbindung ausgestatteten Körpern ein nicht übermässig variabler Refraktionsüberschuss,

[1]) Aus Weegmanns Versuchen an gebromten Äthanen (diese Zeitschr. 2, 218. 1888) ergeben sich in der That analoge Erscheinungen wie beim Chlor.

Tabelle 13. Refraktions- und Dispersionswert der Äthylenbindung.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\alpha$	Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	Differenz
			Körper mit einer Äthylenbindung:				
Allylalkohol	C_3H_6O'	16·85	15·22	1·63	0·54	0·35	0·19
Acroleïn	C_3H_4O''	16·01	13·84	2·17	0·73	0·35	0·38
Allylchlorid	C_3H_5Cl	20·32	18·62	1·70	0·69	0·47	0·22
Allylbromid	C_3H_5Br	23·78	21·47	2·31	0·94	0·65	0·29
Methacrylsäure	$C_4H_6O'O''$	21·80	19·91	1·89	0·80	0·48	0·32
Amylen	C_5H_{10}	24·64	22·86	1·78	0·74	0·56	0·18
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O<$	26·39	24·51	1·88	0·78	0·57	0·21
Allylacetat	$C_5H_8O<O''$	26·26	24·63	1·63	0·77	0·59	0·18
Allyldimethylkarbinol (20°·2)	$C_6H_{12}O'$	30·84	28·93	1·91	0·95	0·69	0·26
Äthylcrotonat	$C_6H_{10}O<O''$	31·49	29·21	2·28	1·11	0·70	0·41
Octylen	C_8H_{16}	38·61	36·57	2·04	1·12	0·89	0·23
Allyldiäthylkarbinol (21°·7)	$C_8H_{16}O'$	39·72	38·07	1·65	1·09	0·90	0·19
Allylmethylpropylkarbinol (19°·8)	$C_8H_{16}O'$	39·99	38·07	1·92	1·11	0·90	0·21
Allyldipropylkarbinol (19°·8)	$C_{10}H_{20}O'$	48·85	47·22	1·63	1·31	1·13	0·18
			Mittel:	1·886			0·25
			Körper mit zwei Äthylenbindungen:				
Valerylen	C_5H_8	24·16	20·65	3·51 = 2 . 1·76	0·83	0·48	0·35
Diallyl	C_6H_{10}	28·77	25·22	3·55 = 2 . 1·78	1·00	0·59	0·41
Diallylkarbinol (20°·1)	$C_7H_{12}O'$	34·88	31·30	3·58 = 2 . 1·79	1·12	0·72	0·40
Äthylhexyliden (18°)	C_8H_{14}	38·47	34·36	4·11 = 2 . 2·06	1·48	0·82	0·66
Diallylmethylkarbinol (20°·6)	$C_8H_{14}O'$	39·29	35·87	3·42 = 2 . 1·71	1·16	0·84	0·32
Diallylpropylkarbinol (21°·1)	$C_{10}H_{18}O'$	48·27	45·01	3·26 = 2 . 1·63	1·42	1·06	0·36
Methoxyldiallylessigsaures Äthyl	$C_{11}H_{18}O<_2O''$	54·98	51·51	3·47 = 2 . 1·74	1·61	1·19	0·42
Citren (21°·3)	$C_{10}H_{16}$	45·06	41·30	3·76 = 2 . 1·88	1·48	0·97	0·51
			Mittel:	3·583 = 2 . 1·791			0·43 = 2 . 0·21
			Hauptmittel für |= :	1·836			0·23

		Benzolverbindungen:					
Benzol	C_6H_6	25·93	20·81	5·12 = 3 . 1·73	1·18	0·45	0·73
Phenol	C_6H_6O'	27·75	22·31	5·44 = 3 . 1·83	1·30	0·47	0·83
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	30·90	25·72	5·18 = 3 . 1·75	1·36	0·59	0·77
Brombenzol	C_6H_5Br	33·76	28·57	5·19 = 3 . 1·76	1·55	0·76	0·79
Toluol	C_7H_8	30·79	25·38	5·41 = 3 . 1·83	1·36	0·56	0·80
Benzylalkohol	C_7H_8O'	32·23	26·89	5·34 = 3 . 1·80	1·37	0·58	0·79
Benzaldehyd	C_7H_6O''	31·77	25·50	6·27 = 3 . 2·11	1·85	0·58	1·27
Salicylaldehyd	$C_7H_6O'O''$	34·03	27·01	7·02 = 3 . 2·35	2·68	0·60	2·08
Benzoylchlorid	C_7H_5ClO''	36·79	30·41	6·38 = 3 . 2·14	2·01	0·72	1·29
Metaxylol	C_8H_{10}	35·73	29·95	5·78 = 3 . 1·95	1·54	0·67	0·87
Äthylbenzol	C_8H_{10}	35·44	29·95	5·49 = 3 . 1·86	1·50	0·67	0·83
Benzoësaures Methyl	$C_8H_8O<O''$	37·55	31·73	5·82 = 3 . 2·00	1·73	0·70	1·03
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O'O<O''$	39·80	33·24	6·56 = 3 . 2·24	2·29	0·72	1·57
Phtalylchlorid	$C_8H_4Cl_2O''_2$	46·81	40·02	6·79 = 3 . 2·26	2·39	0·99	1·40
Mesitylen	C_9H_{12}	40·33	34·52	5·81 = 3 . 1·96	1·63	0·78	0·85
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O'$	41·75	36·03	5·72 = 3 . 1·93	1·77	0·80	0·97
Benzoësaures Äthyl	$C_9H_{10}O<O''$	42·20	36·30	5·90 = 3 . 2·03	1·87	0·81	1·06
Hydrozimmtsaures Äthyl	$C_{11}H_{14}O<O''$	50·85	45·44	5·41 = 3 . 1·86	1·86	1·04	0·82
		Cinnamylverbindungen:					
Styrol	C_8H_8	35·98	27·64	8·34 = 4 . 2·09	2·10	0·60	1·50
Zimmtaldehyd	C_9H_8O''	43·51	32·44	11·07 = 4 . 2·77	4·17	0·73	3·44
Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O'$	42·42	33·82	8·60 = 4 . 2·15	2·45	0·73	1·72
Zimmtsaures Äthyl	$C_{11}H_{12}O<O''$	53·62	43·24	10·38 = 4 . 2·60	3·82	0·96	2·86

welcher im Mittel 1·886 beträgt. Obwohl hiernach die verschiedene Struktur der betreffenden Verbindungen offenbar einen viel geringeren optischen Einfluss ausübt, als die ihnen allen gemeinsame Äthylengruppe, so sind doch die konstitutiven Effekte immerhin unverkennbar und sie lassen sich sogar in einigen Fällen in einer bestimmten Tendenz nachweisen. Das Acroleïn, das Äthylcrotonat und in geringerem Masse auch die Methacrylsäure zeigen beispielsweise höhere Refraktionsinkremente, als die Mehrzahl der übrigen Verbindungen in dieser ersten Abteilung der Tabelle. Die genannten Substanzen besitzen nun eine gemeinsame Struktureigentümlichkeit:

$$CH_2{=}CH-CO.H$$

$$\begin{array}{l} CH-CH_3 \\ \| \\ CH-CO.OC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C-CO.OH \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \end{array}$$

nämlich die Karbonylgruppe CO in direkter

Verkettung mit einem äthylenisch gebundenen Kohlenstoffatom. Dass in diesem Falle der Brechungszuwachs ein hervorragender wird, zeigen, wie wir sehen werden, auch die Körper anderer Reihen.

Ähnliche konstitutive Einflüsse, aber in viel markanterer Weise, finden wir bezüglich der Dispersion. Durch Abzug des der chemischen Formel in Kolumne II entsprechenden Dispersionsäquivalents $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ von der beobachteten Molekularzerstreuung $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ergeben sich die Differenzen in Kolumne VIII. Anders als bezüglich der Brechung findet man aber hier zwischen den einzelnen Dispersionsinkrementen nicht die mindeste Übereinstimmung. Dieselben schwanken von 0·18 bis 0·41, und diese Abweichungen überschreiten bei weitem alle möglichen Versuchsfehler. Wenn demnach aus diesen Zahlen auch unzweifelhaft hervorgeht, was ich schon längst nachgewiesen hatte, dass die Äthylenbindung ausnahmslos ein starkes Anwachsen der Dispersion bewirkt, so ist doch eben so sicher, dass ein bestimmtes Dispersionsinkrement der Äthylenbindung vorläufig nicht nachgewiesen werden kann, dass vielmehr anderweitige konstitutive Eigentümlichkeiten die Dispersion eines Körpers ebenso stark wie eine in demselben enthaltene Äthylenbindung zu beeinflussen vermögen. Ein solcher Einfluss macht sich zum Beispiel bei den vorhin genannten drei Körpern, denen die an ein äthylenisch gebundenes Kohlenstoffatom gekettete Karbonylgruppe gemeinsam ist, durch eine ganz auffallende Erhebung des Dispersionszuwachses bemerkbar, eine Erscheinung, welche, wie weitere Fälle bestätigen, wahrscheinlich mit der erwähnten Strukturbesonderheit in Zusammenhang steht. Während hier Refraktions- und Dispersionsüberschuss gleichzeitig anwachsen, ist, wie ein Vergleich der beiden Differenzkolumnen ergiebt, eine allgemeine Parallelität dieser Art nicht vorhanden.

Von einem auch nur in erster Annäherung konstanten Dispersionswert der Äthylenbindung kann somit nach dem bisher zugänglichen Beobachtungsmaterial nicht die Rede sein, und in dieser Beziehung unterscheidet sich also Zerstreuung von Brechung wesentlich. Wenn ich ungeachtet dessen den Mittelwert 0·25 aus den gesamten Dispersionsüberschüssen anführe, so geschieht dies nur in dem Sinne, für die Folge wenigstens einen rohen Massstab zur Abschätzung der Dispersionsverhältnisse zu gewinnen.

Gehen wir zur Diskussion der zweiten Abteilung der Tabelle über, welche die Körper mit *zwei* Äthylenbindungen enthält, so ergiebt sich für das Refraktionsinkrement in den einzelnen Fällen wieder eine genügende Übereinstimmung, im Mittel 3·583, oder für jede Äthylenbindung 1·791, welcher Wert von dem vorhin aus Körpern mit *einer*

Äthylenbindung abgeleiteten Mittel 1·886 nur unerheblich abweicht. Als Hauptmittelwert aus diesen gesamten Beobachtungen ergiebt sich die Zahl 1·836.

Die Dispersionsüberschüsse bei diesen zwei Äthylenbindungen enthaltenden Körpern zeigen nun wieder beträchtlichere Schwankungen, die grösste Abweichung ergiebt das Äthylhexyliden, mit dem Dispersionsinkrement 0·66. In der Mehrzahl der übrigen Fälle beträgt dasselbe gegen 0·40, und es ist immerhin beachtenswert, dass dieser Betrag etwa doppelt so gross ist als der um 0·20 liegende Dispersionsüberschuss bei den meisten Verbindungen mit *einer* Äthylengruppe. Es erscheint danach nicht ausgeschlossen, dass, falls man auch die anderweitigen konstitutiven Einflüsse näher kennen und in Rechnung zu ziehen lernen wird, sich auch für das Dispersionsinkrement der Äthylenbindung ein approximativ konstanter Wert ergeben könnte. Vorläufig müssen wir uns mit der aus sämtlichen eine und zwei Äthylengruppen enthaltenden Körpern abgeleiteten Durchschnittszahl 0·23 begnügen, in welcher ausser dem Dispersionsbetrag der Äthylenbindung noch alle durch anderweitige konstitutive Einflüsse hervorgerufenen, sehr beträchtlichen Änderungen der Molekularzerstreuung enthalten sind.

Die angeführten Zahlen für Refraktion und Dispersion ergaben sich aus folgenden Zusammenstellungen:

	$\mathfrak{M}_\alpha$				$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$			
	Summe der				Summe der			
	Intervalle		Differenzen	Mittel	Intervalle		Differenzen	Mittel
Körper mit 1 =	14	:	26·42	= 1·886	14	:	3·45	= 0·25
Körper mit 2 =	16	:	28·66	= 1·791	16	:	3·43	= 0·21
Aus allen Beobachtungen	30	:	55·08	= 1·836	30	:	6·88	= 0·23

Von Interesse ist es nun, zu untersuchen, wie sich die Benzolverbindungen und ihre Abkömmlinge in Bezug auf Refraktion, namentlich aber auf Dispersion verhalten. Die betreffenden Beobachtungen für die Benzolverbindungen sind in der dritten Abteilung der Tabelle zusammengestellt.

Beachten wir zunächst die Dispersionsverhältnisse, so ergiebt sich auf den ersten Blick, dass bei der grossen Mehrzahl der Körper, nämlich bei den Kohlenwasserstoffen, Halogenderivaten derselben, Alkoholen und Phenolen die Dispersionsüberschüsse sich meist innerhalb leidlich fester Grenzen, nämlich zwischen etwa 0·75 bis 0·85, stellenweise auch bis gegen 0·95 ansteigend, halten. Die Dispersionsinkremente dieser Verbindungen erreichen also in der Regel *ungefähr* das vierfache desjenigen Betrages, welcher sich bei möglichst gleichartigen Körpern mit Bezug auf *eine* Äthylengruppe ergab.

Ob nun das Benzol und seine Derivate drei Äthylenbindungen oder etwas dem ähnliches (sogenannte zentrische) oder nur einfache (Kanten- resp. Parabindungen) enthalten, darüber ist man ja noch immer nicht einig. Ist die erstere Annahme zutreffend, so würden also drei Äthylenbindungen im Benzol nicht den dreifachen Zerstreuungseffekt ausüben wie *eine* solche Bindung in anderweitigen Körpern, sondern etwa den vierfachen, während unter Zugrundelegung der letzteren Hypothese neun einfache Bindungen mit vier äthylenischen dispersionsäquivalent wären. Beide Folgerungen haben wenig innere Wahrscheinlichkeit, und dass die letztere sicherlich unzulässig ist, konnte ich experimentell nachweisen und werde darüber in einer nächsten Arbeit berichten. Die Annahme, dass in den Benzolkörpern die Kohlenstoffatome ähnlich, aber nicht identisch wie im Äthylen verkettet sind, also zentrisch potentiell nach dem neuesten Kunstausdrucke, würde somit den eigentümlichen Dispersionsverhältnissen dieser Verbindungen am ehesten entsprechen.

Dass nicht allein der strukturelle Grundtypus des Kohlenstoffkerns in den aromatischen Körpern auf ihr Zerstreuungsvermögen bestimmend einwirkt, sondern dass, wie in den übrigen Reihen, auch anderweitige konstitutive Einflüsse sich geltend machen, geht aus den vorhandenen Beobachtungen deutlichst hervor.

Nicht weniger als sieben von den angeführten Benzolverbindungen ist eine mit dem Phenylkern direkt verkettete Karbonylgruppe gemeinsam, nämlich dem Benz- und Salicylaldehyd, dem Benzoyl- und Phtalylchlorid, der Methylsalicylsäure, dem benzoësauren Methyl und Äthyl. In diesen Körpern ist also die Karbonylgruppe in ähnlicher Weise gebunden wie im Acroleïn, in der Methacrylsäure und im crotonsauren Äthyl, und dem entsprechend zeigen denn auch alle diese sieben Substanzen grössere, zumeist sehr viel grössere Dispersionsüberschüsse als alle übrigen Benzolverbindungen. Unter diesen sieben Körpern finden aber noch so beträchtliche Abweichungen statt, dass z. B. der Dispersionsüberschuss beim Salicylaldehyd ungefähr doppelt so gross ist als bei den beiden Benzoësäureestern. Ausser der Anwesenheit des mit dem Phenylkern verketteten Karbonyls machen sich also noch andere konstitutive Einflüsse sehr bemerkbar[1]).

Prüfen wir nunmehr die *Refraktions*überschüsse bei den Benzolverbindungen, so ergeben sich in der grossen Mehrzahl der Beobachtungen Werte, welche von dem dreifachen Betrage des Inkrements der Äthylen-

[1]) Namentlich zeichnen sich die Aldehyde durch ein besonders grosses Zerstreuungsvermögen aus, nicht nur in der aromatischen Reihe, sondern auch in anderen Reihen ungesättigter Verbindungen, wie das Acroleïn ganz auffallend zeigt.

bindung, $3 \times 1{\cdot}836 = 5{\cdot}508$, nicht zu sehr abweichen. Dass die Substanzen, deren Dispersionsüberschüsse besonders hervorragen, auch grössere Refraktionsinkremente liefern, ist nicht zu verwundern. Lassen wir dieselben aus dem Grunde beiseite, so ergiebt sich für die elf übrigen Benzolverbindungen die Differenzensumme zu 59·89, das mittlere Refraktionsinkrement somit zu $5{\cdot}445 = 3 \times 1{\cdot}815$. Es würde dies also mit dem Brechungszuwachs dreier Äthylenbindungen sehr nahe übereinstimmen. Da die Molekularrefraktion nach allem bisherigen eine gegen konstitutive Einflüsse nicht so empfindliche Eigenschaft bildet als die Molekulardispersion, so wäre es nicht unmöglich, dass eine wiederholte Bindung wie im Äthylen und eine zentrisch potentielle Bindung, die jedenfalls, nach von Baeyer's Untersuchungen, etwas nahe verwandtes vorstellen, refraktionsäquivalent sind. Alsdann würde zwischen der Kekuléschen und der zentrischen Benzolformel von Baeyer-Armstrongs refraktometrisch nicht zu entscheiden sein. *Wohl aber müssen alle Benzolformeln, welche nur einfache, gewöhnliche Kohlenstoffverkettungen in den aromatischen Verbindungen enthalten sein lassen, nach den optischen Verhältnissen dieser Körper nach wie vor als unzulässig erscheinen, und dies jetzt um so mehr, da die Refraktionsergebnisse durch die Resultate bezüglich der Dispersion bestätigt werden.*

In der vierten Abteilung der Tabelle 13 sind noch einige Cinnamylverbindungen angeführt. Substanzen dieser Art zeichnen sich, wie schon länger bekannt ist, durch ein besonders starkes Zerstreuungsvermögen aus. Beim Styrol und Zimmtalkohol, auf der untersten Stufe stehend, beträgt der Dispersionsüberschuss nicht etwa das vierfache desjenigen, welcher bei den Olefinen und Olefinalkoholen beobachtet wird, sondern ungefähr das achtfache, beim zimmtsauren Äthyl das vierzehnfache und beim Zimmtaldehyd gar das siebzehnfache. Die beiden letzteren Körper zeichnen sich wieder durch die Gegenwart einer mit äthylenisch gebundenem Kohlenstoff direkt verketteten Karbonylgruppe aus, und auch hier bemerkt man beim Aldehyd den frappantesten Dispersionszuwachs, wie beim Salicylaldehyd und Acroleïn. Allein die Gegenwart dieser Karbonylgruppe und des Phenylkerns reicht nicht aus, um das ganz enorme Zerstreuungsvermögen der beiden letztgenannten Körper zu erklären, um so weniger, als auch dem Styrol und Zimmtalkohol, denen die Karbonylgruppe fehlt, eine sehr starke Dispersion zukommt, stärker als den meisten Benzolverbindungen.

Nun hat Gladstone[1]) vor längerer Zeit die Vermutung aus-

[1]) J. H. Gladstone, Proceed. Lond. Roy. Soc. 1881, 327.

gesprochen, dass ein mit dem Phenylkern direkt verkettetes ungesättigtes Kohlenstoffatom die Dispersion wie auch die Refraktion der Körper beträchtlich zu erhöhen vermöge. Obwohl ich bei einer früheren Gelegenheit[1]) die Zulässigkeit dieser Annahme in Zweifel gezogen habe, insofern bei Körpern anderer Reihen die Anwesenheit eines solchen ungesättigten Kohlenstoffatoms, das selbst wieder nur mit ungesättigtem Kohlenstoff verbunden ist, z. B. beim Valerylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=C=CH_2$, einen derartigen optischen Effekt nicht auszuüben scheint, so glaube ich jetzt, auf Grund neuer Erfahrungen, dass in der That die Vermutung Gladstone's der Wahrheit entspricht. Die vorhin erwähnten zahlreichen Versuche Eykmans ergeben nämlich durchweg, dass die Propenyl-Benzolverbindungen ein viel intensiveres Zerstreuungs- und daher auch ein grösseres Brechungsvermögen besitzen als die isomeren Allylverbindungen. In den Körpern ersterer Art ist die Gruppe $-CH=CH-CH_3$, also ein äthylenisches Kohlenstoffatom, direkt mit dem Phenylkern vereinigt, bei den Allylderivaten, welche die Gruppe $-CH_2-CH=CH_2$ enthalten, ist dies nicht der Fall.

Es wird hierdurch auch verständlich, weshalb die Naphthalin-, Anthracen- und andere sehr kohlenstoffreiche Verbindungen, wie ebenfalls schon längst von Gladstone beobachtet wurde, sich durch ein gewaltiges Dispersionsvermögen und infolgedessen auch durch hervorragende Refraktion auszeichnen. Die Naphthalinkörper zum Beispiel enthalten, wie das Strukturschema

zeigt, nicht weniger als vier an den besternten Orten situierte ungesättigte Kohlenstoffatome, die mit einem phenylähnlichen Kern direkt verbunden sind. Man darf daher wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die von E. Bamberger so erfolgreich studierten Tetrahydroverbindungen der Naphtalinreihe, da in ihnen kein einziges der ausgezeichneten Kohlenstoffatome mehr erhalten ist:

H_2 H_2 H_2 H_2

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. 235, 56. 1886.

auch keine grösseren Dispersions- und Refraktionsüberschüsse aufweisen werden als die chemisch gleichartigen Benzolverbindungen.

Nach den vorstehenden Erörterungen bedarf es keines Kommentars zu der aus der Tabelle ersichtlichen Thatsache, dass sämtliche Cinnamylderivate auch Refraktionsinkremente liefern, welche den vierfachen Betrag des Olefininkrements überschreiten und zwar um so mehr überschreiten, je beträchtlicher die Dispersionsüberschüsse sind.

XI. Der Einfluss der Acetylenbindung.

Es bleiben uns jetzt noch die Verhältnisse bei den Acetylenverbindungen, deren Konstanten in der folgenden Tabelle 14 zusammengestellt sind, zu erörtern. Die Beobachtungen sind nicht zahlreich und die Schlussfolgerungen können daher nur mit aller Reserve ausgesprochen werden.

Tabelle 14.

Refraktions- und Dispersionswerte der Acetylenbindung.

I	II	III $\mathfrak{M}_\alpha$	IV $\mathfrak{R}_\alpha$	V Diff.	VI $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	VII $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	VIII Diff.
Propargylalkohol	C_3H_4O'	14·83	13·01	1·82	0·45	0·28	0·17
Propargyläthyläther	$C_5H_8O<$	24·54	22·30	2·24	0·69	0·50	0·19
Propargylacetat	$C_5H_6O<O''$	24·57	22·43	2·14	0·70	0·51	0·19
Heptiden	C_7H_{12}	32·46	29·79	2·67	0·93	0·71	0·22
		Mittel:		2·22			0·19

Was zunächst die Dispersion betrifft, so findet man wie bei den ungesättigten Verbindungen aller anderen Reihen stets einen Überschuss. Derselbe ist in den einzelnen Fällen ziemlich konstant und scheint dem Dispersionsinkrement der Äthylenbindung gleich oder etwas kleiner zu sein. Weniger übereinstimmend sind seltsamerweise die Refraktionsinkremente. Während in allen anderen Reihen die Dispersion sich als die empfindlichere erwiesen hat, schiene hiernach bei den Acetylenverbindungen die Refraktion gegen konstitutive Einflüsse reaktionsfähiger zu sein. Dieses merkwürdige Resultat bedarf natürlich sehr der Kontrolle an anderweitigen Körpern der Acetylenreihe. Das mittlere Refraktionsinkrement der Acetylenbindung bestätigt sich auch mittelst der neuen Atomrefraktionen als dem Brechungsüberschuss der Äthylenbindung merklich überlegen. Also auch hier wieder haben wir die nicht spärliche Erscheinung, dass Dispersion und Refraktion keineswegs parallel gehen. Denn das Refraktionsinkrement der Acetylenbindung ist, wie eben erwähnt, etwas grösser als dasjenige der Äthylenbindung, das Dispersionsinkrement dagegen scheint kleiner oder höchstens ebenso

gross zu sein. Es ist dies ein sehr interessantes Verhalten und würde offenbar von grossem Werte sein, wenn es sich darum handeln sollte aus den optischen Eigenschaften der Körper auf ihre chemische Struktur, die Gegenwart einer Acetylen- oder zweier Äthylenbindungen, Schlüsse zu ziehen.

Die vorstehend erwähnten Refraktions- und Dispersionsinkremente der Acetylenbindung ergaben sich aus folgendem Zahlenmaterial:

$\mathfrak{M}_\alpha$			$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		
Summe der		Mittel	Summe der		Mittel
Intervalle	Differenzen		Intervalle	Differenzen	
4 :	8·87 =	2·22	4 :	0·77 =	0·19

XII. Rückblick.

Am Schlusse unserer Betrachtungen wird ein Zusammenfassen der erhaltenen Ergebnisse am Platze sein.

Was zunächst die Beziehungen zwischen der Molekularrefraktion und der chemischen Zusammensetzung der organischen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogene enthaltenden Verbindungen anbelangt, so haben die bisherigen Resultate und Anschauungen durch das erweiterte Beobachtungsmaterial im ganzen Bestätigung gefunden, im einzelnen durch ein tieferes Eindringen in früher weniger beachtete Erscheinungen an Bestimmtheit und Klarheit gewonnen. Die Molekularrefraktion ist danach, ganz allgemein genommen, als eine entschieden konstitutive Eigenschaft zu bezeichnen. Sie ist nicht allein eine Funktion der Zahl und Art der in der Molekel enthaltenen Atome, sondern auch der Bindungsweise der letzteren, namentlich der mehrwertigen. Es hat sich dies mit gleicher Bestimmtheit am Kohlenstoff wie am Sauerstoff gezeigt. Die Atomrefraktion des letzteren ist nicht nur verschieden in der Karbonyl- und in der Hydroxyl-, sondern auch in der Ätherbindung. In der Hydroxylgruppe erreicht die Atomrefraktion des Sauerstoffs ihren niedrigsten Wert, nämlich 1·51, und derselbe scheint sich nicht mehr wesentlich zu ändern, wenn beide Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff befriedigt werden; denn durch Abzug des Refraktionsbetrages zweier Wasserstoffatome (2·21) von der Molekularbrechung des Wassers (3·69) ergiebt sich die Atomrefraktion des Sauerstoffs zu 1·48. Dagegen kommt demselben im freien Sauerstoffgase ein beträchtlich höherer Wert zu, nämlich im Mittel aus allen Beobachtungen 2·04[1]).

[1]) Man vergl. meine Abhandlung über die Refraktion der Gase im vorigen Heft dieser Zeitschrift.

Obwohl die Atomrefraktion der einwertigen Elemente annähernd konstant ist, so lässt sich doch nachweisen, dass die vorkommenden Abweichungen nicht zufällige, von Versuchsfehlern herrührende sind, sondern konstitutiven Ursprungs. Besonders am Chlor liess sich dies unzweifelhaft feststellen. Immerhin sind die vorkommenden Abweichungen so viel geringer als diejenigen, welche bei verschiedener Bindungsart mehrwertiger Elemente auftreten, dass man wenigstens vorläufig die Atomrefraktionen des Wasserstoffs und der Halogene praktisch als Konstanten benutzen darf.

In Bezug auf die Dispersion haben wir zunächst versuchsweise eine neue Konstante eingeführt, nämlich die Differenz der spezifischen Brechung für zwei verschiedene Farben mit Zugrundelegung des von L. Lorenz und H. A. Lorentz aufgestellten theoretischen Refraktionsausdruckes. Aus praktischen Erwägungen wurde dann den ferneren Untersuchungen das Rot des Wasserstoffspektrums (H_α) und das Blau desselben (H_γ) zu Grunde gelegt. Als Mass der spezifischen Dispersion setzten wir demnach den Ausdruck $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{1}{d}$ und als Mass der Molekulardispersion den Wert $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$.

Es ergab sich die interessante Thatsache, dass der oben definierte Ausdruck der spezifischen Dispersion für einen bestimmten Körper bei verschiedenen Temperaturen, Dichten und Aggregatzuständen sehr annähernd konstant bleibt, von Substanz zu Substanz aber wechselt und somit nur von deren chemischer Beschaffenheit abhängig ist. Während man bisher meistens der Ansicht begegnete, dass das Zerstreuungsvermögen der Gase und Dämpfe ein besonders schwaches sei, viel geringer als dasjenige flüssiger und fester Körper, trifft dies thatsächlich nur zu hinsichtlich der rohen Differenz zweier Brechungsindices, ohne Rücksicht auf die Gewichtsmengen des wirksamen Stoffes. In Erwägung der Geringfügigkeit dieser Mengen und der daher sehr kleinen Zahlenwerte der Brechungsindices für den Gaszustand ist auch die numerische Kleinheit der Indexdifferenzen etwas selbstverständliches. Dagegen ergab es sich, dass für gleiche Mengen eines Stoffes, auf gleiche Volumina verteilt, das Dispersionsvermögen unverändert bleibt, ob derselbe sich nun in Gasform, oder im tropfbar flüssigen (und vermutlich wohl auch, wenn im isotropen festen) Zustande befindet. Die Molekulardispersion kann demnach ebenso wie die Molekularrefraktion als spezifische Äusserung der stofflichen Zusammensetzung der chemischen Körper betrachtet und verwertet werden.

Es zeigte sich nun zuvörderst, dass die Molekulardispersion vorzugsweise eine konstitutive Eigenschaft bilde, noch entschieden empfindlicher gegen strukturelle Einflüsse als die Molekularrefraktion. Ungeachtet dessen lässt sich, ähnlich der Molekularrefraktion, auch die Molekulardispersion für Verbindungen von demselben konstitutiven Grundtypus mit Annäherung als eine Summe konstant gesetzter Atomdispersionen darstellen. Auf diese Weise wurde es möglich die Atomdispersionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und der Halogene aus den zahlreichen Gliedern der verschiedenen homologen Reihen der Fettkörper abzuleiten.

Bei diesen Untersuchungen konnte mit aller Bestimmtheit nachgewiesen werden, dass Refraktion und Dispersion keineswegs allgemein korrelative Eigenschaften seien, in vielen Fällen findet dies allerdings statt, vielfach aber auch nicht. Gewisse strukturelle Eigentümlichkeiten sind von fühlbarem Einfluss auf die Refraktions-, von kaum merklichem auf die Dispersionsverhältnisse, andere wieder, und dies bildet die Regel, wirken in weit stärkerem Masse auf die Dispersion.

Die wichtige Frage nach dem Einfluss der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf die Molekulardispersion fand ihre Beantwortung in dem Sinne, dass ein solcher Einfluss beim Sauerstoff wie beim Kohlenstoff unzweifelhaft vorhanden ist und sogar viel intensiver zur Geltung kommt als bezüglich der Refraktion. Während aber in den Fettkörpern die Karbonylbindung des Sauerstoffs durch ein annähernd konstantes Dispersionsinkrement bezeichnet wird, konnte dies in Bezug auf die äthylenische Bindung des Kohlenstoffs nicht festgestellt werden. Möglicherweise dürfte es später doch noch gelingen, ein annähernd konstantes Dispersionsinkrement für die Äthylenbindung nachzuweisen, wenn nämlich durch Herbeischaffung eines neuen, reichen und gut gewählten Beobachtungsmaterials die verschiedenen strukturellen Einflüsse in Bezug auf Dispersion wie Refraktion erkennbar und zahlenmässig ausdrückbar werden sollten. Die Acetylenbindung ergiebt dagegen, soweit das freilich eng beschränkte Beobachtungsmaterial zu schliessen gestattet, ein annähernd konstantes Dispersionsinkrement.

Auf Grund der gegenwärtigen Erfahrungen lässt sich also aus der Molekulardispersion eines Körpers nicht mit Bestimmtheit feststellen, wie viele Äthylengruppen in demselben vorkommen, nur eine rohe und wenig zuverlässige Abschätzung ist möglich, und in dieser Hinsicht ist die Molekularrefraktion, welche einen verlässlichen Schluss in gewissen, eben durch die Dispersion gesteckten Grenzen gestattet, eine für chemische Zwecke wertvollere Eigenschaft. Dagegen lässt die beobachtete Mole-

kulardispersion darüber keinen Zweifel, ob überhaupt Äthylenbindungen vorhanden sind, ob also der betreffende Körper ein ungesättigtes oder ein ringförmiges Gebilde ist. Es folgt dies unmittelbar schon aus dem vorstehenden, ich werde es aber durch ein inzwischen ad hoc angesammeltes experimentelles Material demnächst noch besonders beweisen. Die Molekulardispersion leistet also in dieser Beziehung dasselbe wie die Molekularrefraktion, beide Konstanten ergänzen und kontrollieren sich auf das erwünschteste und können demnach mit um so grösserem Zutrauen als physikalische Hilfsmittel bei der Feststellung der chemischen Konstitution der Körper herangezogen werden.

Im folgenden stelle ich noch die hier abgeleiteten Atomrefraktionen und Atomdispersionen zusammen, zum Vergleich auch die früher ermittelten und bisher gebräuchlichen Refraktionswerte hinzufügend.

Tabelle 15.

	Symbol	Atomgewicht p	frühere Atomrefraktion $\mathfrak{r}_\alpha$	neue Atomrefraktion $\mathfrak{r}_\alpha$	Atomdispersion $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$	$\frac{\mathfrak{r}_\alpha}{p}$	$\frac{\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha}{p}$
Einfach gebundener Kohlenstoff	C'	12	2·48	2·365	0·039	0·197	0·0033
Wasserstoff	H	1	1·04	1·103	0·036	1·103	0·0360
Hydroxylsauerstoff	O'	16	1·58	1.506	0·019	0·094	0·0012
Äthersauerstoff	$O<$	16	1·58	1·655	0·012	0·103	0·0008
Karbonylsauerstoff	O''	16	2·34	2·328	0·086	0·146	0·0054
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	N'	14	3·02	2·76	0·19	0·197	0·0136
Chlor	Cl	35·5	6·02	6·014	0·176	0·169	0·0050
Brom	Br	80	8·95	8·863	0·348	0·111	0·0044
Jod	J	127	13·99	13·808	0·774	0·109	0·0061
Äthylenbindung	$=$		1·78	1·836	0·23[1]		
Acetylenbindung	$\equiv$		1·97	2·22	0·19		

Es ist selbstverständlich, dass die zur Ableitung irgendwelcher Konstanten benutzten Beobachtungen auch wieder rückwärts, mittelst eben dieser Konstanten, näherungsweise darstellbar sein müssen. Obwohl man aber derartigen Rechnungen häufig begegnet, scheinen sie mir gegenstandslos und ich halte es daher nicht für notwendig, hier besonders nachzuweisen, dass die Molekularrefraktion und -dispersion der vorstehend diskutierten Verbindungen mit obigen Atomkonstanten abgeleitet werden könne. Dagegen werde ich in einer folgenden Abhandlung zeigen, dass dieselben auch zur Vorausberechnung der Molekularrefraktion und -dispersion ganz anderen Reihen angehöriger Körper anwendbar sind.

[1]) Nicht konstanter Schätzungswert.

Die zuletzt gegebene Zusammenstellung der Atomrefraktionen und -dispersionen ist nach mehreren Richtungen sehr lehrreich. Es ergiebt sich zunächst, was schon mehrfach hervorgehoben wurde, dass zwischen Brechung und Zerstreuung ein einfacher Zusammenhang nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist zum Beispiel etwa doppelt so gross als diejenige des Wasserstoffs, die Atomdispersionen dagegen sind ungefähr gleich. Betreffs der Brechung und Zerstreuung des Sauerstoffatoms in seinen verschiedenen Bindungsformen ist schon vorher das wichtigste hervorgehoben worden. Bemerkenswert ist noch, dass, während die Atomrefraktion des Karbonylsauerstoffs und des einfach gebundenen Kohlenstoffs fast dieselbe ist, das erstere eine doppelt so hohe Atomdispersion aufweist. Der dispersive Effekt der Karbonylbindung ist also ein ganz gewaltiger. — Merkwürdig sind auch die Verhältnisse beim Stickstoff. Die Atomrefraktion desselben ist nur um circa 16 Prozent grösser als diejenige des Kohlenstoffs, die Atomdispersion aber um fast 500 Prozent. Es wird hiernach begreiflich, weshalb die Stickstoffsbasen und die Nitroverbindungen sich durch so hohes Zerstreuungsvermögen auszeichnen. — Auch die Beziehungen bei den Halogenen sind nicht ohne Interesse. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalb mal so gross als diejenige des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte. Das Jodatom bricht etwa zwei mal so stark als das Chloratom, es zerstreut aber mehr als vier mal stärker. Ähnliche Verhältnisse finden wir zwischen Jod und Brom.

Merkwürdige Resultate ergeben sich ferner, wenn man die spezifischen Refraktionen und Dispersionen der Elemente miteinander vergleicht, d. h. das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen gleicher Gewichtsteile derselben auf gleiche Räume zusammengedrängt. Wir erhalten diese Grössen, indem wir die Atomrefraktion $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{p}{d}=\mathfrak{r}_\alpha$ und die Atomdispersion $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{p}{d}=\mathfrak{r}_\gamma-\mathfrak{r}_\alpha$ mit dem Atomgewicht p dividieren. Die entsprechenden Werte $\frac{\mathfrak{r}_\alpha}{p}$ (mit Benutzung der neuen $\mathfrak{r}_\alpha$) und $\frac{\mathfrak{r}_\gamma-\mathfrak{r}_\alpha}{p}$ sind in den beiden letzten Kolumnen der vorstehenden kleinen Tafel zusammengestellt.

Es zeigt sich zunächst, dass dem Wasserstoff das grösste spezifische Refraktionsvermögen zukommt; d. h. die in der Volumeinheit enthaltene Gewichtsmenge dieses Elements bewirkt eine grössere Lichtbrechung als die auf denselben Raum gebrachte gleiche Gewichtsmenge jedes anderen hier angeführten und wahrscheinlich wohl eine grössere als überhaupt

irgend eines Stoffes. Der betreffende Wert erreicht zum Beispiel das sechsfache des dem Kohlenstoff zukommenden. Noch hervorragender ist das spezifische Dispersionsvermögen des Wasserstoffs, welches dasjenige des Kohlenstoffs um das elffache übersteigt. Da der Sauerstoff in allen seinen Bindungsformen sowohl ein weit schwächeres spezifisches Brechungs- als auch Zerstreuungsvermögen besitzt als der Wasserstoff, so ergiebt sich daraus, dass die spezifische Dispersion und Refraktion der Kohlenwasserstoffe grösser sein muss als die irgend welcher Oxydationsprodukte derselben, wie auch thatsächlich aus den vorstehenden Tabellen hervorgeht. — Das spezifische Brechungsvermögen des Stickstoffs ist genau dasselbe wie dasjenige des Kohlenstoffs, das Dispersionsvermögen des ersteren beträgt dagegen das vierfache und ist nach dem Wasserstoff bei weitem das grösste von allen hier untersuchten Elementen. — Bemerkenswert sind auch hier wieder die Verhältnisse bei den Halogenen. Das Chlor hat das grösste spezifische Brechungsvermögen, das Jod das kleinste, wenig verschieden von letzterem verhält sich das Brom. Das spezifische Zerstreuungsvermögen zeigt dagegen eine total abweichende Grössenordnung: das Jod steht hier oben an, am tiefsten das Brom und fast genau in der Mitte das Chlor.

Über den ursächlichen Zusammenhang dieser stellenweise geradezu seltsam erscheinenden Verhältnisse zwischen Brechung und Zerstreuung lassen sich zur Zeit nicht einmal Vermutungen aufstellen. Es ist aber zu erwarten, dass weitere experimentelle Forschung auch hier Aufklärung bringen und noch manche interessante Ergebnisse zu Tage fördern werde.

Heidelberg, 7. Januar 1891.

Die Dampfspannung des Kupferkaliumchlorids und seiner Lösungen.

Von

J. G. C. Vriens.

(Mit 6 Textfiguren.)

In der Absicht, neue Belege für das chemische Gleichgewicht bei kondensierten Systemen zu liefern, hat W. Meyerhoffer[1]) das blaue Chlorkupferchlorkalium $CuCl_2 . 2\,KCl . 2\,H_2O$ einer Untersuchung unterworfen und dabei gezeigt, dass es zu zwei Umwandlungen Anlass giebt, welche eben so vielen Fällen chemischen Gleichgewichtes entsprechen:

$$CuCl_4K_2 . 2\,H_2O \rightleftarrows CuCl_3K + KCl + 2\,H_2O \qquad (1)$$

$$CuCl_4K_2 . 2\,H_2O + CuCl_2 . 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,CuCl_3K + 4\,H_2O. \qquad (2)$$

Weiter wurde die Umwandlungstemperatur[2]) bei (1) auf 92·4°, bei (2) auf 56·2° von ihm bestimmt.

Genannter Forscher[3]) hat auch Löslichkeitsbestimmungen gemacht, besonders zur Ermittelung der Beziehungen, welche bei diesen Temperaturen bestehen müssen.

Zweck dieser Untersuchung ist die Maximaltensionen der also untersuchten gesättigten Lösungen kennen zu lernen, wie auch, in Bezug auf die besonderen Beziehungen, welche ebenso hier wieder bei den Umwandlungstemperaturen zu erwarten sind, die Dampfspannungen der von Meyerhoffer benutzten krystallwasserhaltigen Salze zu bestimmen, welcher, was die Tensionen anbelangt, nur bei 56·2° eine beschränkte vergleichende Untersuchung mit dem Differentialtensimeter ausgeführt hat.

I. Methode der Untersuchung.

Die Untersuchung wurde in zwei Abteilungen getrennt, eine von gewöhnlicher Temperatur bis ± 65°, die andere von ± 65° bis 100°, so dass in jeder eine Umwandlungstemperatur sich befand.

---

[1]) W. Meyerhoffer, diese Zeitschr. **3**, 336.

[2]) J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer, diese Zeitschr. **1**, 165.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 97.

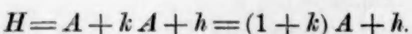
A. Temperaturen unterhalb 65°.

Apparat. Der in Anwendung gebrachte Apparat ist in Figur 1 abgebildet. Das Salz oder das Gemenge von Salzen, fein gepulvert, befindet sich in der Kugel *a*, die bei *b* an ein Rohr *bc* angeschmolzen ist, welches durch *cfh*[1]) mit einem Reservoir *d* verbunden ist, worin sich ein Röhrchen mit Chlorzink *e* befindet; das anfangs gerade Ganze wird zuletzt bei *b* und *f* umgebogen. Die Tension des Salzes wird gemessen durch das Aufwärtsdrücken einer Säule von Monobromnaphtalin[2]) in der Luftleere. Der Apparat wird deshalb mit der erforderten Menge Bromnaphtalin beschickt, bei *g* in horizontaler Stellung mit der Luftpumpe verbunden, luftleer gepumpt (wozu leichte Erwärmung mit der Alkoholflamme förderlich ist) und bei *g* abgeschmolzen. Das Chlorzink nimmt den noch anwesenden Wasserdampf auf, der, vom Salze fortwährend abgegeben, unmöglich durch Pumpen gänzlich zu entfernen ist.

Ablesung des Druckes. Da eine Reihe von Apparaten zugleich erwärmt wurde, war Ablesung der Niveaus mit dem Kathetometer nicht ohne Beschwerde, weshalb ein Streifen von Millimeterpapier *hh'* an den Apparat befestigt wurde. Der Nullpunkt *h'* war wenige mm oberhalb *b*, so dass das ganze Rohr *bf* unter Wasser untergetaucht war, wenn der Apparat bis zur Skala sich im Wasserbade befand, das für die Erwärmung diente.

Fig. 1.

Vorausgesetzt sei, dass die Röhren cylindrisch sind; ist nun bekannt, welche Höhendifferenz (h) besteht, wenn das Oberniveau beim Nullpunkte sich befindet, und welche Senkung (kA) des Unterniveaus mit einer Steigerung (A) des Oberniveaus korrespondiert, so ist die gesuchte Niveaudifferenz:



$$H = A + kA + h = (1 + k)A + h.$$

Die beiden Unbekannten, h und k, werden durch zwei Bestimmungen gefunden, welche genauigkeitshalber bei möglichst verschiedenen Werten von A mit dem Kathetometer ausgeführt werden.

So wurde bei einem Apparate gefunden:

---

[1]) ± 4 mm inw.

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, diese Zeitschr. **4**, 41. W. Ramsay und S. Young, diese Zeitschr. **1**, 249.

Erste Bestimmung	$A_1 = 24$	$h + k A_1 = 175{\cdot}3$
Zweite „	$A_2 = 173$	$h + k A_2 = 180{\cdot}5$
	$A_2 - A_1 = 149$	$k(A_2 - A_1) = 5{\cdot}2$
	$k = 0{\cdot}035$	$h = 174{\cdot}5$

so dass hier $H = 1{\cdot}035\,A + 174{\cdot}5$ war.

Die Messung ist insofern genauer, als eine Niveauänderung im weiten Teil des Apparates abgelesen wird an dem engen. Um die so gefundene Niveaudifferenz auf Quecksilber zurückzuführen sind A und $h + kA$ zu teilen durch das spezifische Gewicht des Quecksilbers in Bezug auf Bromnaphtalin. Dies wurde bei 17·5° zu 9·22 und bei 60° zu 9·48 ermittelt (reduziert auf Quecksiber von 0°), und darf deshalb bei der Temperatur der Untersuchung t angenommen werden zu $9{\cdot}12 + 0{\cdot}006\,t$, während für A 9·22 ermittelt wurde.

Also wird aus $H = A + h + kA$:

$$\frac{A}{9{\cdot}22} + \frac{h + kA}{9{\cdot}22}\left(1 - \frac{0{\cdot}006\,t - 0{\cdot}1}{9{\cdot}22}\right)$$

$$\frac{(1 + k)A + h - a(h + kA)}{9{\cdot}22}$$

worin $a = 0{\cdot}00065\,t - 0{\cdot}01084$.

Da ist a

0	für	16·7°
0·01	„	32°
0·02	„	47·4°
0·03	„	62·8°

während für jedes t der korrespondierende Wert von a interpoliert werden kann.

Beispiel. Bei 56·6° war für einen Apparat $A = 486$ $H = 692{\cdot}2$. Aus dem obengesagten folgt $a = 0{\cdot}026$;

$$\frac{(1 + k)A + h - a(h + kA)}{9{\cdot}22} \text{ wird deshalb:}$$

$$\frac{692{\cdot}2 - 0{\cdot}026 \times 206{\cdot}2}{9{\cdot}22} = 74{\cdot}5 \text{ mm Quecksilberdruck.}$$

Korrektion für anwesende Luft u. s. w. Um den Einfluss von noch in den Apparaten anwesender Luft und der Kapillarität in Rechnung zu bringen, wurden diese, nach Erwärmung, in Eiswasser gestellt, wodurch ein Wasserniederschlag an der Wand sich bildete. Der Unterschied der jetzt bestehenden Tension mit der von gesättigtem Wasserdampfe bei der Temperatur der Untersuchung war in den verschiedenen Apparaten 0·3 — 0·6 mm Quecksilberdruck. Um diesen Betrag wurde der nach der Formel berechnete Druck vermindert.

Erwärmungsweise. Die Apparate wurden in einem Herwig-

schen Erwärmungsbade [1]) aufgestellt; das darin enthaltene Wasser wurde fortwährend gerührt durch eine Drehscheibe mit Flügeln, die durch Verbindung mit einer Turbine [2]) von Raabe bewegt wurde. Die Verdampfung des Wassers wurde so viel als möglich beseitigt durch eine darauf gegossene Ölschicht. Zur Erzielung einer gleichmässigen und konstanten Temperatur wurde ein Quecksilberregulator benutzt, dessen Luftreservoir in die Mitte des Wasserbades gestellt war, wie auch ein sehr genaues Normalthermometer nach Allihn von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, in halbe Grade geteilt, und durch die physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg kontrolliert. Auf diese Weise war die Temperatur gut zu regulieren und bis auf $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten.

B. Temperaturen oberhalb 65°.

Apparat. Die Tensionen sind nun so gross, dass statt des Monobromnaphtalins Quecksilber in den Apparaten benutzt werden konnte; diese bekamen hierdurch so beschränkte Abmessungen, dass sie zu einem Ganzen kombiniert werden konnten, worin alle Salze und deren Gemenge, welche hier Belang hatten, gleichzeitig untersucht wurden.

Es sei mir erlaubt an dieser Stelle Herrn Prof. Eykman meinen Dank zu sagen, der mir diese Idee wohlwollend angab.

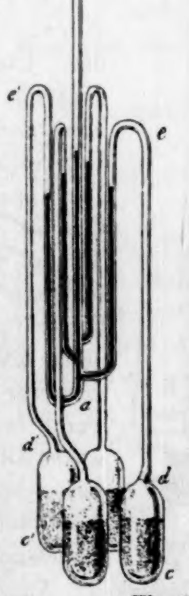


Fig. 2.

In Fig. 2 ist der Apparat abgebildet. Die Röhrchen *cd*, *c'd'* u. s. w. werden mit den Salzen halb gefüllt und dann zugeschmolzen oder bei *d* angeschmolzen; das Reservoir *f*, welches das Röhrchen *g* mit Chlorzink enthält, wird danach bei *b* angeschmolzen und *ab* bei *b* rechtwinklig gebogen. Das Quecksilber wird

[1]) Jahr.-Ber. **69**, 71; Pogg. Ann. **137**, 19, 592. Diese Zeitschr. **1**, 10.
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 99.

in *f* gebracht, der Apparat in horizontaler Stellung bei *h* mit der Luftpumpe verbunden. Die Salzreservoirs sind am gemeinschaftlichen Rohre[1]) *ab* in verschiedener Höhe angebracht, damit sie nach einander luftleer gepumpt werden können, indem man die Kommunikation der Unterteile des Apparates mit der Luftpumpe abschliessen kann. Man lässt ein wenig Quecksilber aus *f* in *ab* zu, pumpt darauf, lässt wieder Quecksilber zufliessen, pumpt u. s. w.

Zuletzt wird die ganze Menge des Quecksilbers nach *ab* gelassen und bei *h* von der Luftpumpe abgeschmolzen.

Die verschiedenen Salze haben verschiedene Spannung, weshalb das abgesondert luftleer Pumpen jedes Salzreservoirs wünschenswert ist. Das Salz mit der grössten Tension wird darum auch in das zu unterst angeschmolzene Reservoir gethan, das mit der kleinsten in das oberste.

Erwärmungsweise. Bis auf $\pm 85^0$ konnte das Herwigsche Wasserbad zur Erwärmung benutzt werden. Über diese Temperatur war es nicht auf $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten. Von 85 bis 100^0 wurde eine Erwärmungsart befolgt, welche Reicher[2]) für seine Untersuchungen über den Schwefel angewandt hat. Der Apparat ist nämlich in einem Cylindermantel *ab* (Fig. 3) aufgestellt, worin Gemenge von Wasser und Alkohol gekocht werden. Der Cylinder ist unten geschlossen mit einem Kautschukstopfen, wodurch ein hohler Cylinder *c* geht, welcher aus Eisen gefertigt, unten erweitert und mit einer runden Platte *e* von grösserer Abmessung versehen ist. Dieser Boden wurde benutzt, weil zugeschmolzene Glascylinder oft wiederholter Erwärmung keinen Widerstand leisteten. Asbestpapier *f* verhindert das Verbrennen des Stopfens; eine dünne Quecksilberschicht *g* dient für gute Abschliessung und Beschützung des Stopfens gegen die erwärmte Flüssigkeit. Ausser dem Apparate gehen durch den oberen Kautschukstopfen die Allonge *h* eines Liebigschen Rückflusskühlers und ein Hebel *k*; das Thermometer *t* ist am Apparate zur Höhe der

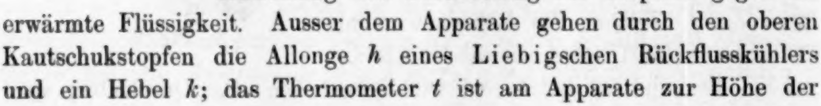


Fig. 3.

[1]) Diameter der Röhren ± 5 mm inw.

[2]) Groth, Zeitschr. f. Krystallogr. 8, 6. 1884.

Salze befestigt. Die Gemenge von Alkohol und Wasser werden durch das Seitenrohr *l* der Allonge eingeführt. Die Erwärmung findet am besten so statt, dass die Kochflüssigkeit, anfangs über die Umbiegungen des Apparates *m* stehend, langsam zur Kochhitze erwärmt und dann bis *m'* abgehebert wurde. Die Allonge lehnte sich unten gegen den Cylindermantel, damit die Flüssigkeit längs der Wand floss und den Apparat nicht abkühlte.

Die Niveaudifferenzen wurden mit dem Kathetometer abgelesen. Bei dieser Untersuchung gab ein kleines Thermometer aus dem Satze nach Anschütz, von Geissler in Bonn, die Temperatur auf Zehntelgraden genau an. Es war mit dem früher genannten Normalthermometer nach Allihn kontrolliert.

II. Resultate der Untersuchung.

A. Stabile Zustände.

Um übersehen zu können, welche Gemenge von Salzen und welche gesättigte Lösungen für diese Untersuchung Belang haben, ist es notwendig schon jetzt gewisse Beziehungen zu erwähnen, welche bei ihren Spannungen erwartet werden können.

Erstens wurde gefunden[1]), dass bei 56° drei verschiedene gesättigte Lösungen dieselbe Zusammenstellung haben:

1) die von $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$;
2) die von $CuCl_3K$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$;
3) die von $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$;

welche Gleichheit der Zusammenstellung sich deshalb auch in übereinstimmender Tension zeigen muss. Aber ausserdem wurde gefunden, dass bei genannter Temperatur das Gemenge von $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, unter Abgabe einer vollkommen gleichen gesättigten Lösung, in die unter 2) oder 3) genannten Gemenge übergeht; so dass aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Spannung dieses Salzgemenges den drei übrigen bei 56° gleich werden wird. Darum war die Untersuchung der vier hierhergehörigen Spannungen erwünscht.

Zweitens wurde gefunden, dass ebenfalls bei 92° drei verschiedene gesättigte Lösungen dieselbe Zusammenstellung haben:

1) die von $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ und KCl;
2) die von $CuCl_3K$ und KCl;
3) die von $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$;

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 97.

welche Gleichheit sich wieder durch Übereinstimmung in der Spannung zeigen muss. Weil bei genannter Temperatur $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$, unter Abgabe einer ganz gleichen gesättigten Lösung, in das unter 2) genannte Gemenge übergeht, wird wahrscheinlich die Spannung dieses Salzes den drei anderen bei 92° gleich werden. Hier sind deshalb auch vier Spannungen zu untersuchen. Zur Bestimmung aller erwähnten Fälle sind Apparate gefüllt worden mit:

1) $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0).[1]
2) $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0), aq.[2]
3) $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$.
4) $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$, KCl, aq.
5) $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ (0), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Der Gleichung gemäss:

$$CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O + 1{\cdot}331\, CuCl_2 \cdot 2H_2O = 1{\cdot}608\, CuCl_3K + (4{\cdot}662\, H_2O + 0{\cdot}723\, CuCl_2 + 0{\cdot}392\, KCl),$$

wozu Meyerhoffer auf Grund seiner Löslichkeitsbestimmungen kommt, wurden in 1) und 2) auf einen Teil $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ genommen vier Teile $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, und in 5) auf acht Teile $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ ein Teil $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

In 4) wurde auf zwei Teile $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ genommen 1 Teil KCl.

Um sicher zu sein, dass die Füllung der Apparate diejenige war, welche gewünscht wurde, so dass, wenn der Inhalt z. B. keine gesättigte Lösung erhalten dürfte, diese sich darin auch wirklich nicht befand, wurde in 1) und in 5) etwa ein Drittel $CuCl_3K$ zugesetzt.

3) wurde für $^1/_4$ mit $CuCl_3K$ und für $^1/_4$ mit KCl gefüllt; das letzte zur Wegnahme von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, welches noch in sehr geringer Menge im $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ anwesend sein könnte, weil dieses Salz sich nur durch Krystallisation aus einer Flüssigkeit darstellen lässt, welche $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ im Übermass enthält.

Auch wurde in 1), 2) und 5) eine geringe Quantität $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ unten in das Salzreservoir gethan um Übersättigung an diesem Salze zu verhindern, wenn, nach Erwärmung, bei einer niedrigen Temperatur gearbeitet werden musste.

Das blaue Doppelsalz $CuCl_4K_2 \cdot 2H_2O$ wurde erhalten durch Kry-

---

[1] (0) bezeichnet, dass ein Übermass des Salzes genommen ist.

[2] aq. bezeichnet, dass das Gemenge befeuchtet worden ist. Die Wassermenge wurde so gewählt, dass sicher eine gesättigte Lösung erhalten wurde.

stallisieren aus einer Lösung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und KCl in Wasser im Verhältnisse (3:2:5), wie dieses aus Meyerhoffers Löslichkeitsbestimmungen[1]) folgt.

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ durch Umkrystallisieren von schon ziemlich gut krystallisiertem Chlorkupfer.

$CuCl_3K$ durch Wasserentziehung unter der Luftpumpe aus einem Gemenge von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und KCl in molekularem Verhältnisse, unter Erwärmung auf dem Wasserbade; wonach die Masse geschmolzen und gepulvert wurde[2]).

Die genannten Salze, somit auch KCl, wurden durch titrimetrische Chlorbestimmung nach Volhards Methode auf ihre Reinheit geprüft.

Resultate der ersten Abteilung (unterhalb 65°).

In der Regel kamen zwei Apparate von demselben Inhalte in Anwendung.

Die Apparate stimmten gut überein, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Vergleichende Tabelle I.

Temperatur	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), Lösung und Dampf ⇄ (56°) $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf		$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$, KCl und Dampf ⇄ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lösung und Dampf	
	Apparat I	Apparat II	Apparat I	Apparat II
42·3°	38·4	38·4	—	18·9
46·6	47·4	47·6	23·9	24
50·2	55·6	55·5	29	29·2
51·5	58·6	58·6	30·6	30·9
56·1	73·4	73·3	42	42
56·6	74·5	74·6	43·6	43·3
59·1	84·5	—	50·8	50·7

Die Resultate des ersten Teiles der Untersuchung sind zusammengefasst:

[1]) Diese Zeitschr. 5, 102, Tabelle 1, 39·4°.
[2]) Seite 216, Note 2.

Tabelle II.

Temperatur	$CuCl_4K_2.2H_2O$, KCl, $CuCl_3K$ und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lös. u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, KCl, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lös. u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$ (0) $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_3K$, und Dampf $\rightleftarrows$ (56°) $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lösung und Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), $CuCl_3K$ u. Dampf $\rightleftarrows$ (56°) $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), Lös. u. Dampf $\rightleftarrows$ (56°) $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf
42·3°	18·9	46·2	33·6		38·4
46·6	24	57	42·2		47·4
51·5	30·9	70·4	57·6		58·4
56·1	42	88·4	73	73·4	
59·1	50·7	100·4	—	84·5	
63·6	—	119·4	—	101·8	
64·5	73·2	—	—	—	

Resultate der zweiten Abteilung (oberhalb 65°).

Die Resultate des zweiten Teiles sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III.

Temperatur	$CuCl_4K_2.2H_2O$, KCl, $CuCl_3K$ und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lös. u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, KCl, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lös. u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$ (0), $CuCl_3K$, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ (93°) $CuCl_3K$, KCl, Lösung u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), $CuCl_3K$ u. Dampf $\rightleftarrows$ (56°) $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung u. Dampf	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), Lösung u. Dampf $\rightleftarrows$ (56°) $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung u. Dampf
65·5°	—	131·5	116	109	
70·5	—	—	--	133	
74·6	131	187	172	158	
81·4	—	233	—	200·5	
86·4	—	272	260	—	
88·2	—	—	276	—	
89·2	278·5	—	292	268	
91·1	308	—	—	—	
92	319	—	322	—	
92·6	327	332	—	306	
95		369·7		330	
97·1		402·6		355	
100		448		—	

In den Tabellen I—III stellen die Ziffern die Spannungen in mm Quecksilber von 0° dar. Die Beobachtungen unterhalb 42·3° sind, aus

später[1]) zu nennenden Gründen, nicht in den Tabellen I und II aufgenommen.

Durch diese Beobachtungen werden die im Anfange dieses Kapitels ausgesprochenen Erwartungen sehr genügend bestätigt:

Erstens kommt die von Meyerhoffer auf 56·2° gefundene Umwandlungstemperatur in den Tensionen bei 56·1° zum Ausdruck. Das befeuchtete Gemenge von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und $CuCl_2 . 2H_2O$ zeigt nämlich unterhalb 56·1° eine andere (grössere) Spannung, als dasselbe im trockenen Zustande, während bei genannter Temperatur Gleichheit auftritt, wie zufolge der Umwandlung unter Abscheidung von Wasser zu erwarten war; die Gleichheit besteht oberhalb 56·1°, wenn nur in beiden Fällen entweder so viel $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ anwesend ist, dass die Umwandlung zu $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ (unter Wegfallen also von $CuCl_2 . 2H_2O$) führt, oder soviel $CuCl_2 . 2H_2O$, dass $CuCl_3K$ neben $CuCl_2 . 2H_2O$ entsteht (unter Wegfallen von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$). Völlig hiermit in Übereinstimmung haben Gemenge von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und $CuCl_2 . 2H_2O$ unterhalb 56·1° gleiche Spannung, unabhäng von dem Verhältnisse der Bestandteile, während oberhalb dieser Temperatur Verschiedenheit auftritt, in der Masse als bei der Umwandlung, durch die Verschiedenheit dieser Verhältnisse, $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ oder $CuCl_2 . 2H_2O$ wegfällt. Ähnliche Beobachtungen können hinzugefügt werden und alle führen zum gleichen Schlusse, dass bei 56·1° die Spannungen der drei gesättigten Lösungen von $CuCl_2 . 2H_2O$ und $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, von $CuCl_2 . 2H_2O$ und $CuCl_3K$, und von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und $CuCl_3K$ gleich werden, während auch die des Gemenges von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ und $CuCl_3K$ ihnen gleich wird.

Dasselbe zeigt sich in Beziehung zur Umwandlungstemperatur von 92·4°, welche Meyerhoffer gefunden hat. Vom Anfange ab ist die Spannung des befeuchteten Gemenges von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und KCl die grösste, von nicht befeuchtetem $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ die kleinste. Der Unterschied wächst anfänglich stark mit der Temperatur, aber vermindert sich hiernach, bis bei 93·3° Gleichheit eintritt, bei welcher Temperatur an beiden auch die Spannung des befeuchteten Gemenges von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und $CuCl_3K$ gleich wird; diese Gleichheit erhält sich oberhalb 93·3°, da in allen diesen Fällen eine gesättigte Lösung von $CuCl_3K$ und KCl entsteht. Auch hier fallen deshalb die Spannungen von drei gesättigten Lösungen zusammen, nämlich von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und KCl, von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ und $CuCl_3K$, von $CuCl_3K$ und KCl,

[1]) Seite 219.

während als vierte die des Salzgemenges $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$ und KCl ihnen gleich wird.

Gegenüber dieser Gleichheit dessen, was bei 56·1° und bei 93·3° sich ereignet, steht als charakteristischer Unterschied, dass die Zahl von vier Spannungen sich bei 56·1° in zwei Gruppen, jede von zwei respektive unterhalb und oberhalb dieser Temperatur, teilt, während bei 93·3° die drei unterhalb dieser Temperatur zu einer oberhalb derselben zusammenfallen.

B. Instabile Zustände.

Wie aus dem Vorhergehenden deutlich ist, fällt die Systemänderung bei der Umwandlungstemperatur nicht mit plötzlicher Spannungsänderung der gesättigten Lösung zusammen. Bei 56° sieht man die Kurve für die gesättigte Lösung von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ zusammentreffen mit der für $CuCl_3K$, $CuCl_2 . 2H_2O$ und der für $CuCl_4K_2 . 2H_2O, CuCl_3K$, während bei 93° die Kurve für $CuCl_4K_2 . 2H_2O, KCl$ mit der für $CuCl_3K, KCl$ sich ebenso verhält.

Doch tritt bei diesen Punkten eine plötzliche Richtungsänderung der Spannungskurven auf. Dies kann mit thermodynamischen Gründen [1]) aus der Änderung der latenten Verdampfungswärme abgeleitet werden, welche Änderung dadurch verursacht wird, dass z. B. gerade unterhalb 56° bei Verdampfung sich $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ abscheidet, grade darüber aber $CuCl_3K$. Die früher erwähnten Wahrnehmungen sind hiermit dann zwar nicht im Widerspruch, aber doch ungenügend, um als Befestigung oder Beweis gelten zu können. Zur Ergänzung ist die folgende Untersuchung unternommen.

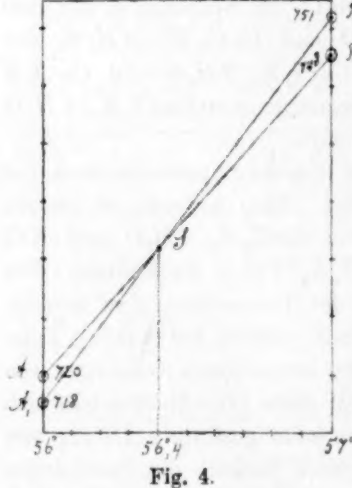


Fig. 4.

Zunächst sei bemerkt, dass die fragliche Richtungsänderung der Spannungskurve aus der Durchschneidung zweier durchlaufenden Kurven, wie AB und A_1B_1 in Fig. 4 folgt, wo z. B. AS sich auf die gesättigte Lösung von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ bezieht und SB_1 auf die von $CuCl_3K$, $CuCl_4K_2 . 2H_2O$. Gelingt es nun die Fortsetzung dieser, resp. SB und SA_1, zu verwirk-

[1]) Diese Zeitschr. 5, 127.

lichen, dann ist nicht bloss das Auftreten der Richtungsänderung in S, sondern auch deren Grösse klar.

Dazu muss man aber sogenannte instabile Zustände realisieren, denn SB bezieht sich auf $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ oberhalb 56°, SA_1 auf $CuCl_3K$, $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ unterhalb dieser Temperatur. Wie bekannt sind derartige Zustände bei physikalischen Umwandlungen ziemlich schwer zu realisieren, wo es überhaupt nur gelungen ist die Flüssigkeit unter ihrem Erstarrungspunkt, nicht aber einen festen Stoff über seinem Schmelzpunkte zu erhalten. Bei chemischen Umwandlungen scheint solches in der Regel anders; Schwefel z. B. ist in seinen beiden Modifikationen, der rhombischen und der monosymmetrischen, unter- und oberhalb 96° zu erhalten, und aus der ziemlichen Stabilität übersättigter Lösungen geht dies ebenfalls hervor.

Hier sind nun die Spannungen gerade derartiger übersättigter Lösungen zu bestimmen.

Schon Meyerhoffer gelang es, einen Teil der Aufgabe, welche hier vorliegt, zu lösen, welcher unter- und oberhalb 56°, nämlich zwischen 55·7° und 58·4°, die Spannungen der gesättigten Lösungen von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ mit der von $CuCl_3K$, $CuCl_2 . 2H_2O$ verglich[1]).

Weil die Bestimmung sich auf dasjenige beschränkt, was in der Umgebung von 56° wahrzunehmen ist, sei bemerkt, dass man hier folgende stabile und instabile Zustände zu erwarten hat:

Stabile Zustände.

Unterhalb 56°.	Oberhalb 56°.
[1] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ gesättigte Lösung und Dampf.	[3] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$, gesättigte Lösung und Dampf.
[2] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$ und Dampf.	[4] $CuCl_3K$, $CuCl_2 . 2H_2O$, gesättigte Lösung und Dampf.

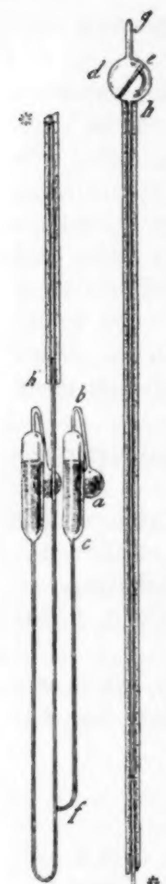
Instabile Zustände.

Unterhalb 56°.	Oberhalb 56°.
[3] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$, gesättigte Lösung und Dampf.	[1] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$ gesättigte Lösung und Dampf.
[4] $CuCl_3K$, $CuCl_2 . 2H_2O$, gesättigte Lösung und Dampf.	[2] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$ und Dampf.

Die Zustände, welche also unterhalb 56° stabil sind, sind oberhalb dieser Temperatur instabil, und die, welche oberhalb 56° stabil sind, sind instabil unterhalb dieser Temperatur.

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 126.


Fig. 5.

Um nun in einem und demselben Apparate die verschiedenen obengenannten Zustände gleichzeitig zu verwirklichen und die korrespondierenden Tensionen bestimmen und paarweise miteinander vergleichen zu können, ist ein Apparat (Figur 5) in Anwendung gebracht, zusammengestellt aus zweien von der in Figur 1 abgebildeten Form. Eines der Reservoirs wurde mit einem Gemenge von $CuCl_4K_2 . 2\,H_2O$ und $CuCl_2 . 2\,H_2O$ (8:1) gefüllt, welchem soviel Wasser zugefügt wurde, dass nach Umwandlung nicht alles gebildete $CuCl_3K$ und noch anwesende $CuCl_4K_2 . 2\,H_2O$ gelöst wurde. Das andere wurde mit dem unbefeuchteten Gemenge dieser Salze beschickt, wobei $CuCl_2 . 2\,H_2O$ im Übermass (1:4) genommen wurde. Das Verhältnis, in welchem die Salze gemischt wurden, war also dasselbe wie früher.

Der Apparat enthält dann also die Systeme [1] und [2].

Weil nun bei Erwärmung [1] in [3] und [2] in [4] übergeht, kann man alle obengenannten Systeme in einem und demselben Apparate verwirklichen. Übrigens war der Apparat eingerichtet, wie auf S. 195 beschrieben ist, und wurde die Erwärmung im Herwigschen Wasserbade ausgeführt. Die Niveaudifferenzen wurden bis zum Nullpunkte der Skala kathetometrisch gemessen und die Ablesung auf der Skala selbst hinzugefügt.

Folgende Tabellen enthalten die Beobachtungen, welche bezüglich der stabilen und instabilen Zustände unter- und oberhalb 56° gemacht sind. Wegen der geringen gegenseitigen Unterschiede sind die Tensionen in mm Bromnaphtalin ausgedrückt gelassen[1]).

Wie die Tabelle IV zeigt, ist der oberhalb 56° instabile Zustand [1] $CuCl_4K_2 . 2\,H_2O$, $CuCl_2 . 2\,H_2O$ gesättigte Lösung und Dampf realisiert. Bei ungefähr 60° trat nämlich eine ziemlich plötzliche Spannungserhöhung ein, wie sie beim Auskrystallisieren einer übersättigten Lösung erwartet werden muss. Dieselbe war direkt beobachtungsfähig und drückt sich auch in den gefundenen Ziffern aus. Trotzdem, dass die Temperatur von 60·9° bis auf 60·6° herabsank, stieg die Spannung von 879 bis auf 886.

[1]) Diese haben, wo hier lediglich die gegenseitige Vergleichung der Spannungen bezweckt wird, nur einen relativen Wert.

Tabelle IV.

Temperaturen.	Steigende Temperatur. [1] $CuCl_4K_2 . 2H_2O(0)$, $CuCl_2 . 2H_2O$, Lösung und Dampf. → ← [3] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$, Lösung und Dampf. Spannungen.	Temperaturen.	Sinkende Temperatur. [3] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$, Lösung und Dampf. → ← [1] $CuCl_4K_2 . 2H_2O(0)$, $CuCl_2 . 2H_2O$, Lösung und Dampf. Spannungen.	Senkung per 1°.
54°	662	64°	1024	
55	691	60	862	40
56·1	723	57·3	761	37
58	776	56·4	730	32
59·6	834	55·8	711	35
60	848	55·5	702	30
60·9	879	55·2	693	30
60·6	886	54·5	671	31
60·5	884	53·8	650	30
		53·2	634	27
		52·8	631	7·5
		52·9	634	30

Mit demselben Inhalte [1] wurde eine zweite Reihe von Beobachtungen nach vorhergehender, so lange fortgesetzter Erwärmung des Apparates oberhalb 56° gemacht, dass die Umwandlung sicher vollzogen war. Der Apparat enthielt jetzt also das System [3] $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$ gesättigte Lösung und Dampf. Im zweiten Teile der Tabelle IV sind die bei fallender Temperatur beobachteten Resultate verzeichnet. Auch hier ist der instabile Zustand, nämlich die gesättigte Lösung von $CuCl_4K_2 . 2H_2O$, $CuCl_3K$ unterhalb 56°, verwirklicht. Bei ungefähr 53° tritt nämlich ein ähnliches Phänomen auf, wie das soeben bei 60° beschriebene. Die Spannung steigt ziemlich plötzlich, was sich, da die Temperatur während der Beobachtung herabsank, als verminderte Spannungsabnahme darstellt. Diese betrug bis 53·2° ca. 30 pro Grad, fiel dann plötzlich auf 7·5, um darnach den früheren Wert von 30 wieder zu zeigen. Beide Beobachtungsreihen kombiniert zeigen nun das ganze Bild der erwähnten sich schneidenden Kurven.

Die folgende Tabelle enthält die zwei Spannungsreihen von Grad zu Grad, interpoliert mit Hilfe der Formel:

$$l\frac{p_1}{p_2} = k\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{[1]}$$

[1]) Die Ableitung kann wie folgt geschehen:

$A\,v\,dp = q\frac{dT}{T}$, worin q die Verdampfungswärme, während $v = R\frac{T}{p}$, also $\frac{dp}{p} = \frac{q}{AR} \cdot \frac{dT}{T^2} = k\frac{dT}{T^2}$, welches integriert, für k d. h. q konstant, giebt:

$$l\,p = -\frac{k}{T} \text{ also } l\frac{p_1}{p_2} = k\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

wobei vorausgesetzt ist, dass die Verdampfungswärme für kleine Temperaturintervalle konstant gesetzt werden dürfe.

Tabelle V.

Temperatur.	Spannungen bei steigender Temperatur.	Spannungen bei sinkender Temperatur.	Differenz.
	[1]	[3]	
53°	634	629	+ 5
54	662	656	+ 6
55	691	686	+ 5
56	720	718	+ 2
57	748	751	— 3
58	776	786	— 10
59	811	823	— 12
60	848	862	— 14

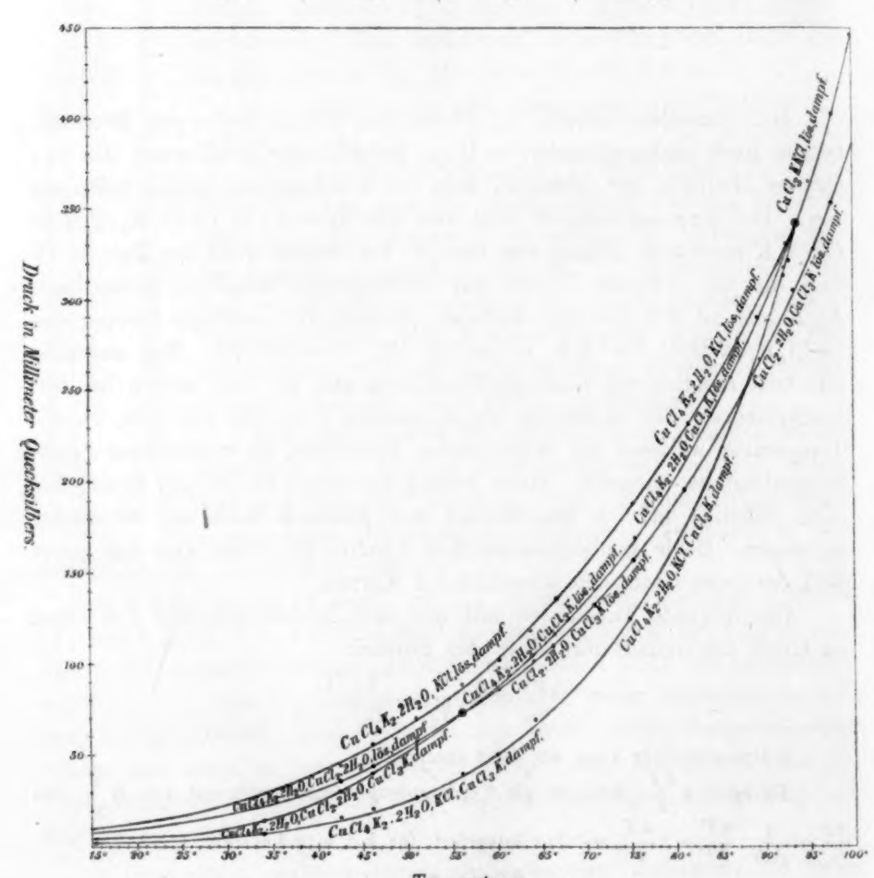


Fig. 6.

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 6), sowie aus dieser Tabelle geht hervor, dass 56·4° der Schnittpunkt der Spannungskurven ist, d. h. die mit dem Übergangspunkte übereinstimmende Temperatur, bei welcher die Tensionskurve plötzlich eine Richtungsänderung erleidet.

Weniger anschaulich sind die Resultate, welche mit dem zweiten Inhalte des Apparates erhalten wurden; dieser bestand aus dem unbefeuchteten Gemenge der Salze, das $CuCl_2.2H_2O$ in Übermass enthielt. Weder die Beobachtungen bei steigender, noch diejenige bei herabsinkender Temperatur, die gleichzeitig mit den vorhergegangenen ausgeführt wurden, zeigten das Auftreten instabiler Zustände in der Weise wie früher. Aus der Tabelle VI ist dies ersichtlich.

Tabelle VI.

Temperatur	Steigende Temperatur [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O(0)$, $CuCl_3K$ und Dampf ⟶ ⟵ [4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf Spannungen	Steigung per 1°	Temperatur	Sinkende Temperatur [4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf ⟶ ⟵ [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O(0)$, $CuCl_3K$ und Dampf Spannungen	Sinkung per 1°
54°	646	34	64°	987	35
55°	680	28	60	846	34
56·1	711	31	57·3	755	29
58	770	38	56·4	728	31
59·6	833	32	55·8	711	30
60	846	29	55·5	702	27
60·9	871	44	55·2	694	29
60·6	870		54·5	673	28
60·5	868		53·8	653	28
			53·2	637	31
			52·8	624	29
			52·9	627	

Was die Beobachtungen bei steigender Temperatur anlangt, so findet sich vielleicht die Erklärung hierin, dass der für die Dauer instabiler Zustände so wesentliche Faktor hier fehlt, nämlich die Abwesenheit der Körper, welche zu dem stabilen Zustande gehören. Hier muss ja aus [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_3K$ und Dampf entstehen [4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, gesättigte Lösung und Dampf: ein neuer fester Körper braucht also nicht zur Abscheidung zu kommen.

Anders ist das aber bei fallender Temperatur. Dort sind anwesend [4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, gesättigte Lösung und Dampf, und nun muss

$CuCl_4K_2.2H_2O$ neu gebildet werden. In der That lehrt dann auch eine genauere Beurteilung der gesamten Beobachtungen, dass die Temperatur unterhalb 56° herabsinken konnte, ohne dass die Bildung von $CuCl_4K_2.2H_2O$ eintrat.

Dazu muss man sie aber mit den gleichzeitig bei Temperaturabfall ausgeführten Beobachtungen des Systems [3] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$ gesättigte Lösung und Dampf, kombinieren, was die nachstehende Tabelle VII erkennen lässt.

Tabelle VII.

Temperatur	Sinkende Temperatur		Differenz
	[3] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ [1] $CuCl_4K_2.2H_2O$ (0), $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf	[4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$, Lösung und Dampf $\rightleftarrows$ [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ (0), $CuCl_3K$ und Dampf	
	Spannungen	Spannungen	
64°	1024	987	+ 37
60	862	846	+ 16
57·3	761	755	+ 6
56·4	730	728	+ 2
55·8	711	711	0
55·5	702	702	0
55·2	693	694	— 1
54·5	671	673	— 2
53·8	650	653	— 3

Aus dem negativen Werte der Differenz unterhalb 56° folgt, dass der instabile Zustand wirklich besteht. Wäre nämlich [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_3K$ und Dampf aufgetreten, so hätte die Tension geringer sein müssen als die von [1], wie die früheren Beobachtungen lehren.

Drei der vier gesuchten instabilen Zustände sind also realisiert worden, nur [2] $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_3K$ und Dampf konnte oberhalb 56° nicht erhalten werden, weil dieses System zu bald in [4] $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$ gesättigte Lösung und Dampf übergeht.

Durch diese Versuche wird es jetzt möglich, den Punkt zu ermitteln, wo die plötzliche Spannungsänderung auftritt. Dieser ist nämlich:

nach Meyerhoffer (l. c.) 56·2°
nach dieser Untersuchung (S. 203) 56·1°
" " " (S. 209) 56·4°
" " " (S. 210) 55·8°

Als Umwandlungstemperatur kann man deshalb 56·1° annehmen. Zweitens kann jetzt auch die Grösse der Richtungsänderung genau bestimmt werden. Die in den Tabellen IV und VI zusammengestellten Beobachtungen lehren, dass zwischen 54° und 56·1° der Wert von $\frac{dp}{dt}$, d. h. der Spannungsänderung in mm Bromnaphtalin ist:

Für befeuchteten $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$:

$$\frac{723-662}{56{\cdot}1-54}=29 \qquad (1)$$

Für $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CuCl_3K$:

$$\frac{711-646}{56{\cdot}1-54}=31 \qquad (2)$$

Für befeuchteten $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$:

$$\frac{721{\cdot}4-656}{56{\cdot}1-54}=31{\cdot}1 \qquad (3)$$

Für befeuchteten $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$:

$$\frac{720{\cdot}3-658{\cdot}7}{56{\cdot}1-54}=29{\cdot}3 \qquad (4)$$

Diese Beobachtungen stimmen mit den früheren darin gut überein, dass damals auch (2) sich grösser zeigte als (1) und (3) grösser als (4). Ausserdem konnte, da die Verdampfungswärme bei (3) und (4) grösser ist als diejenige bei (1), aus thermodynamischen Gründen erwartet werden, dass auch die Tensionsänderung in demselben Sinn sein würde. Zuletzt wird auch Meyerhoffer's Beobachtung, dass (4) grösser ist als (1), bestätigt, nur für die Differenz zwischen beiden wurde von ihm ein anderer Betrag gefunden.

III. Prüfung der Resultate an den thermischen Daten.

A. Thermodynamische Beziehung für krystallwasserhaltige Salze.

Zur Prüfung der erhaltenen Resultate kann man untersuchen, inwiefern die gefundenen Werte der Tensionen der thermodynamischen Formel:

$$Q=\frac{2\,T_1T_2}{T_1-T_2}\,l.\frac{F_1}{F_2} \qquad (1)$$

entsprechen, welche in praktischer Form die Beziehung kennen lehrt, welche bei Salzen zwischen der Maximaltension und der Bindungswärme ihres Krystallwassers besteht; hierin drückt Q die Wärme aus, welche bei Aufnahme von 18 kg Wasser zum Krystallwasser entwickelt wird,

während F_1 und F_2 die Quotienten von Salz- und Wasserspannung bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 vorstellen.

Durch diese Beziehung können die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Salzspannungen an der kalorimetrisch gefundenen Bindungswärme geprüft werden. Es kommt also auf eine ähnliche Kontrolle heraus wie Frowein[1]) sie angewandt hat, welcher die Tensionen von Kupfer-, Magnesium- und Zinksulfat, Chlorbarium und Natriumphosphat sehr genau gemessen und dabei gezeigt hat, dass die hieraus berechneten Bindungswärmen eine frappante Übereinstimmung mit den von Thomsen[2]) kalorimetrisch bestimmten Werten ergeben.

Genannte thermodynamische Formel kann, unter Annahme, dass Q für kleine Temperaturintervalle konstant bleibt, durch Integration einer allgemeinen Beziehung:

$$\frac{d.lF}{dT} = \frac{Q}{2T^2} \qquad (2)$$

erhalten werden, worin F das Verhältnis der Maximaltension von Krystallwasserdampf und Wasserdampf ausdrückt, T die absolute Temperatur bezeichnet und Q die Wärme, entwickelt bei Aufnahme von 18 Kilo Wasser zum Krystallwasser.

Formel (2) ist als besonderer Fall herzuleiten aus der Gleichung:

$$\frac{d.lK}{dT} = \frac{q}{2T^2} \qquad (3)$$

welche überhaupt für Dissociation in verdünnten Gasen anwendbar ist[3]).

B. Bestimmung von Q, der Bindungswärme des Krystallwassers.

Die Werte von Q sind schwer direkt zu bestimmen, können jedoch durch Berechnnng aus indirekten Daten hergeleitet werden. Betrachtet man dazu genauer die zwei Fälle chemischen Gleichgewichtes, welche anfangs besprochen sind:

$$1)\ CuCl_4K_2.2H_2O \rightleftarrows CuCl_3K + KCl + 2H_2O.$$

$$2)\ CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows 2CuCl_3K + 4H_2O.,$$

dann kann man die Bindungswärme des Wassers in jedem der beiden Fälle mit Hilfe des Gesetzes von Hess aus der Lösungswärme der verschiedenen Salze oder deren Gemenge, welche hier in Betracht kommen, berechnen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 5 362.

[2]) Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **3**.

[3]) Die Entwickelung dieser Formel wird von J. H. van't Hoff in den Abhandlungen der Kön. Schwed. Akademie und in Archives Neérland **20**, 1886 gegeben.

Ist nämlich die Lösungswärme von $CuCl_4K_2.2H_2O$ und die der korrespondierenden Menge der zwei Salze $CuCl_3K$ und KCl, welche bei Wasserverlust daraus entstehen, bekannt, so giebt der letztere Betrag, vermindert um den ersten, die Bindungswärme des Krystallwassers im erwähnten Falle. Der Unterschied der Lösungswärme von $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$ giebt ebenso die Bindungswärme im anderen Falle. Für die Berechnung müssen deshalb die Lösungswärmen von $CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K + KCl$, $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$ bekannt sein.

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wurde die erforderte Menge des Salzes oder Salzgemenges in ein dünnwandiges Kölbchen eingeschmolzen, das, im Wasser des Kalorimeters von Berthelot untergetaucht, nach Eintritt des thermischen Gleichgewichtes mittelst Glasscherben zertrümmert wurde, welche dazu auf dem Boden sich befanden[1]). Ein gebogener Kupferdraht diente als Rührer zur Bewegung der Flüssigkeit. Wie Thomsen[2]) gewöhnlich thut, wurde für die Wärmekapazität der Lösungen diejenige des darin anwesenden Wassers gerechnet. Die Versuche wurden bei $+16^0$ ausgeführt.

Als erstes Beispiel sei hier gegeben die Bestimmung der Lösungswärme eines einzelnen Salzes, $CuCl_4K_2.2H_2O$.

In ein Kölbchen von bekanntem Gewicht wurde annähernd 40 g gebracht und dieses darnach zugeschmolzen und gewogen:

Zugeschmolzenes Kölbchen mit Salz	48·209 g
Abgeschmolzenes Stück des Kölbchens	4·993 „
Kölbchen mit Salz	53·202 g
Kölbchen	12·3832 „
Salz	40·8188 g

Zur Lösung auf 200 Molekeln Wasser ist hierfür nötig:

$$\frac{3600 \times 40{\cdot}8188}{319} = 460{\cdot}6 \text{ g Wasser}$$ [319 = das Molekulargewicht von $CuCl_4K_2.2H_2O$],

das im Kalorimeter abgewogen wurde.

Weiter war

Gewicht des Kalorimeters	188·6 g	Gewicht der Glasscherben	4·91 g
„ „ Rührers	18·99 „	„ des Kölbchens	7·39 „ [3])
„ „ Kupfers	207·59 g	„ „ Glases	12·30 g

Die Temperaturablesung der Flüssigkeit geschah mit einem Bau-

[1]) Reicher und van Deventer, diese Zeitschr. 5, 180.
[2]) Thermoch. Unters. 1, 52.
[3]) [= 12·38 — 4·99].

din'schen Thermometer, in Fünfzigstel geteilt, welches Schätzung der Tausendstel zuliess; von Minute zu Minute wurde eine Ablesung gemacht, was mit einem Chronometer genau reguliert wurde, welches Hundertstelminuten anzeigte.

Durch folgende Tabelle wird dies erläutert:

Tabelle VIII

Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur
21	15·603°	30	13·920°
22	15·620	30·50	13·940
23	15.623	31	13·960
24	15·640	31·50	13·970
25	15·650	32	13·980
26	15·660	32·50	13·990
27	15·670	33	14·000
27·08	—	33·50	14·010
29·30	13·900	34	14·020
29·80	13·910		

Als die Temperatur konstant geworden war, wurde das Kölbchen bei 27·08 Minuten zertrümmert. In diesem Augenblicke war die Temperatur $t_1 = 15{\cdot}670^0 + 0{\cdot}08 \times 0{\cdot}01^0 = 15{\cdot}671^0$, weil die Steigerung per Minute 0·01° betrug. Das Minimum der Temperatur wurde nach 29·30 Minuten erreicht. Bei 27·08 Minuten, als der Versuch gemacht wurde, war die Temperatur von zwei Einflüssen abhängig, nämlich der Steigerung, welche vor, und der, welche nach diesem Augenblicke herrschte. Die letztere betrug 0·02° per Minute, wie die Tabelle VIII anzeigt. Zur Bestimmung der wahren Temperatur ist der Mittelwert der zwei Steigerungen genommen. Die Temperatur des Versuches war also von t_1 gegangen auf

$$t_2 = 13{\cdot}9^0 - (29{\cdot}3 - 27{\cdot}08) \cdot \frac{0{\cdot}01^0 + 0{\cdot}02^0}{2} = 13{\cdot}867^0.$$

Die Temperaturänderung bei Lösung des Salzes ist deshalb $t_2 - t_1 = 13{\cdot}867^0 - 15{\cdot}671^0 = -1{\cdot}804^0$ gewesen.

Der Wasserwert war:

Wasser	460·6 + 4·6[1])	= 465·2	g
Kupfer	207·59 × 0·0952 =	19·76	„
Glas	12·3 × 0·194 =	2·38	„
Thermometer		2·20	„
Wasserwert		= 489·54	g

[1]) Krystallwasser.

Die Zahl der beim Versuche entwickelten Kalorien war folglich:

$$-1{\cdot}804 \times 489{\cdot}54 = -883{\cdot}13,$$

was umgerechnet für ein Kilogrammmolekel des $CuCl_4K_2.2H_2O$ giebt:

$$-\frac{883{\cdot}13 \times 319}{40{\cdot}8188} = -6902 \text{ Kalorien}$$ [1]).

Als zweites Beispiel diene die Bestimmung der **Lösungswärme eines Gemenges** von $CuCl_3K$ und KCl in molekularem Verhältnisse. Damit eine Flüssigkeit von übereinstimmender Konzentration mit der vorigen erhalten wird, wurden ca. 26 g $CuCl_3K$ in ein gewogenes Kölbchen gebracht und dieses nach Schliessung mit einem Kork gewogen:

Kölbchen, $CuCl_3K$ und Kork	45·833 g
Kölbchen und Kork	19·358 g
$CuCl_3K$	26·475 g

Die hieran korrespondierende Menge des KCl ist

$$\frac{74{\cdot}5 \times 26{\cdot}475}{208{\cdot}5} = 9{\cdot}4598 \text{ g}$$ [208·5 = Molekulargewicht von $CuCl_3K$
74·5 = „ „ KCl].

Diese Menge wurde in das Kölbchen mit $CuCl_3K$ gebracht, welches nun direkt (um Anziehung von Feuchtigkeit durch das hygroskopische $CuCl_3K$ zu vermeiden) zugeschmolzen wurde, und gewogen:

Zugeschmolzenes Kölbchen, $CuCl_3K$ und KCl	44·470 g
Abgeschmolzenes Stück	10·0205 g
Kork	0·784 g
Kölbchen, Kork, $CuCl_3K$ und KCl	55·2745 g
Kölbchen, Kork und $CuCl_3K$	45·833 g
KCl	9·4415 g

Deshalb war 9·4598 — 9·4415 = 0·0183 g KCl zu wenig genommen. Bei dem Versuche war $t_1 = 14{\cdot}44^0$; $t_2 = 14{\cdot}224^0$; $t_2 - t_1 = -0{\cdot}216^0$.

Der Wasserwert betrug 481·12 g, so dass im Kalorimeter entwickelt wurden

$$-0{\cdot}216 \times 481{\cdot}12 = -103{\cdot}92 \text{ Kalorien.}$$

Die 0·0183 g KCl, in der Flüssigkeit zu wenig vorhanden, würden bei Auflösung einen thermischen Effekt von

$$-\frac{4440}{74{\cdot}5} \times 0{\cdot}0183 = -1{\cdot}09 \text{ Kal.}$$ [2])

im Kalorimeter gegeben haben, welche mit den anderen — 103·92 Kal.

[1]) Grosse Kalorien, wie Berthelot sie angeführt hat.

[2]) Lösungswärme von KCl nach Thomsen. Thermoch. Unters. 3, 197.

zusammen zu — 105·01 Kal. führen, was umgerechnet für ein Kilogramm-Molekel Salzes ergiebt:

$$-\frac{105{\cdot}01 \times 208{\cdot}5}{26{\cdot}475} = -827 \text{ Kalorien.}$$

In der folgenden Tabelle IX sind die Lösungswärmen der verschiedenen hier in Betracht kommenden Salze zusammengestellt; sie beziehen sich auf das Molekulargewicht der Körper in Kilogrammen. Die zweite Spalte der Tabelle giebt die Anzahl der Molekeln Wasser auf eine Molekel aufgelösten Stoffes an.

Tabelle IX.

Salz	Molekeln Wasser	Zahl der Kalorien	
$CuCl_4K_2.2H_2O$	200	Erste Bestimmung	— 6902
	„	Zweite „	— 7013
	„	Im Mittel	— 6958
	400	[— 6958 + 235[1]) =]	— 6723
$CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$	„		— 3045
$CuCl_3K$	200	Erste Bestimmung	3567
	„	Zweite „	3555
	„	Dritte[2]) „	3528
	„	Im Mittel	3550
$CuCl_3K + KCl$	„	Erste Bestimmung	— 837
	„	Zweite „	— 827
	„	Im Mittel	— 832

Zum Zwecke der Kontrolle sind die Versuche womöglich mit Beobachtungen von anderen Forschern verglichen worden. Direkt könnte dies nur für $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ geschehen, welches auch von P. A. Favre und C. A. Valson[3]) untersucht war. Überdies konnte jedoch aus der Differenz der Lösungswärmen von $CuCl_3K + KCl$ und $CuCl_3K$, somit aus dem Unterschiede der Lösungswärmen von $CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$ und $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ die Lösungswärme für KCl und $CuCl_2 . 2H_2O$ berechnet werden, mindestens die in verdünnten Flüssigkeiten, welche schon resp. $CuCl_3K$ und $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ enthielten. Weil diese Lösungswärmen vermutlich sich wenig von denen unterscheiden, welche bei Lösung in reinem Wasser erhalten sein würden, hat die Vergleichung einigen Wert.

[1]) 235 Kal. wurde für die Verdünnungswärme von 200 zu 400 Molekeln Wasser gefunden.

[2]) Diese Bestimmung wurde gemacht mit $CuCl_3K$, aus Essigsäure krystallisiert (diese Zeitschr. **3**, 339). Die anderen mit $CuCl_3K$, erhalten, wie S. 200 beschrieben.

[3]) Compt. rend. **73**, 1150. 1871.

Vergleichende Tabelle X.

Zahl	Molekeln Wasser	Zahl der Kalorien
$CuCl_4K_2 . 2H_2O$		— 6982 (Favre und Valson[1])
	200	— 6958 (Vriens)
KCl	„	— 4440 (Thomsen[2])
	„	[— 832 — 3550 =] — 4382 (Vriens)
	„	[— 837 — 3567 =] — 4404 (Vriens)
$CuCl_2 . 2H_2O$	„	3710 (Reicher u. v. Deventer[3])
	400	4210 (Thomsen[4])
	„	[— 3045 + 6723 =] 3678 (Vriens)

Noch sei bemerkt, dass Thomsens Versuche bei $\pm 18^0$, die von Reicher und von Deventer bei 11^0 ausgeführt sind.

Nach dem früher (S. 213) darüber Mitgeteilten kann jetzt mit Hilfe der erhaltenen thermischen Daten die Bindungswärme Q von 18 kg Krystallwasser in $CuCl_4K_2 . 2H_2O$ berechnet werden wie folgt.

Bindungswärme für $CuCl_4K_2 . 2H_2O$:

$$\frac{\text{Lösungsw.} (CuCl_3K + KCl) - \text{Lösungsw.}\ CuCl_4K_2 . 2H_2O}{2}$$

$$= \frac{-832 + 6958}{2} = 3063 \text{ Kalorien.}$$

Ebenso ist die Bindungswärme Q von 18 kg Krystallwasser in $CuCl_4K_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$:

$$\frac{2 \times \text{Lösungsw.}\ CuCl_3K - \text{Lösungsw.} (CuCl_4K_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O)}{4}$$

$$= \frac{2 \times 3550 + 3045}{4} = 2536 \text{ Kalorien.}$$

Eine andere Berechnungsweise, wobei überall die Lösungswärme für dieselbe Konzentration genommen wird, aber statt der Lösungswärme des Gemenges $CuCl_4K_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$, die von jedem dieser Salze benutzt wird, führt zu:

$$\frac{2 \times \text{Lös.-W.}\ CuCl_3K - \text{Lös.-W.}\ CuCl_4K_2 . 2H_2O - \text{Lös.-W.}\ CuCl_2 . 2H_2O}{4}$$

$$= \frac{2 \times 3550 + 6958 - 3710}{4} = 2587 \text{ Kalorien.}$$

[1]) Compt. rend. 73, 1150. 1871.
[2]) Thermoch. Unters. 3, 197.
[3]) Diese Zeitschr. 5, 561.
[4]) Therm. Unters. 3, 202.

C. Berechnung der Salzspannungen.

Der kalorimetrisch gefundene Wert von Q kann nun in der Formel

$$Q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\,l.\frac{F_1}{F_2}$$

substituiert werden, wodurch für verschiedene Temperaturen die Spannungen der Systeme

1) $CuCl_4K_2.2\,H_2O$, $CuCl_3K$, KCl und Dampf (unterhalb 93°) und

2) $CuCl_4K_2.2\,H_2O$, $CuCl_3K$, $CuCl_2.2\,H_2O$ und Dampf (unterhalb 56°)

berechnet werden können, wenn eine der Beobachtungen als Basis gewählt wird. In der Tabelle XI sind die so abgeleiteten Spannungen neben den früher direkt durch Messung bestimmten gestellt:

Tabelle XI.

$CuCl_4K_2.2\,H_2O$, $CuCl_3K$, KCl und Dampf. Berechnet für $Q = 3063$ über 46.6°.				$CuCl_4K_2.2\,H_2O$, $CuCl_3K$, $CuCl_2.2\,H_2O$ und Dampf. Berechnet für $Q = 2536$ über 46.6°.			
Temp.	Gefunden	Berech.	Differenz	Temp.	Gefunden	Berech.	Differenz
42·3°	18·9	18	+ 0·9	42·3°	33·6	32	+ 1·6
46·6	24	24	0	46·6	42·2	42·2	0
51·5	30·9	33	— 2·1	51·5	57·6	57·3	+ 0·3
56·1	42	44·1	— 2·1	56·1	74·9[1]	75·7	— 0·8
59·1	50·7	53	— 2·3				
64·5	73·2	73·4	— 0·2				
74·6	131	129·5	+ 1·5				
89·2	278·5	277·6	+ 0·9				
91·1	308	305·1	+ 2·9				
92	319	318·9	+ 0·1				
92·6	327	328·4	— 1·4				

Wie die Tabelle XI ergiebt, sind die Tensionen des Systems $CuCl_4K_2 \cdot 2\,H_2O$, $CuCl_3K$, KCl und Dampf berechnet über 46·6°. Die Spannungskurve der berechneten Werte fällt dann, wie man sieht, bei einer niedrigen und einer hohen Temperatur (46·6° und 92°) zusammen mit der von den gemessenen Spannungen, während bei 42·3°, 64·5° und 89·2° die Abweichung sehr gering ist.

Die Spannungen des Systems $CuCl_4K_2 \cdot 2\,H_2O$, $CuCl_3K$, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und Dampf sind ebenfalls über 46·6° berechnet.

Dass die Übereinstimmung keine frappante ist, und hier und da die Abweichungen etwas deutlicher sind, ist nicht befremdend. Es war ja bei der Bestimmung der Spannungen der Salze, welche für diese Untersuchung Gewicht haben, Hauptzweck ein Bild des ganzen Verlaufes derselben zu erhalten. Überdies erstreckten sich die Versuche

[1]) Das Mittel zweier Beobachtungen.

von ± 40° bis 100°, während Q für 16° bestimmt wurde und ohne Zweifel mit der Temperatur, wenn auch vielleicht nur wenig, sich ändert.

D. Bestimmung und Berechnung der Tensionen unterhalb 40°.

Während die beschriebenen Apparate, teils mit Quecksilber, teils mit Bromnaphtalin gefüllt, wohl sich eigneten zur Bestimmung der bedeutenden und ziemlich bedeutenden Spannungen, wie diese sich in der Höhe von 93° und 56° zeigten, waren, sogar mit Bromnaphtalin, die Resultate für Temperaturen unterhalb 40° weniger befriedigend.

Daher sind auch die bei niedrigen Temperaturen gemachten Beobachtungen nicht in die gegebenen Tabellen aufgenommen worden, sondern es wurde eine dritte Versuchsreihe angestellt, bei welcher nach Froweins[1]) Vorgang Olivenöl benutzt wurde. Dieses hat durch ein geringes spezifisches Gewicht (0·917 bei 20°) in diesem Falle als Messflüssigkeit einen Vorzug vor Bromnaphtalin (1·48 bei 18·5°).

Zur Bestimmung der Spannungen wurden Apparate gewählt von der in Fig. 1 abgebildeten[2]) Form aus dem Grunde, dass sie leichter luftleer zu pumpen sind als die, welche genannter Forscher benutzt hat. Die Dimensionen wurden nun so klein, dass die Apparate gänzlich im Herwigschem Wasserbade untergetaucht werden konnten. Mit jedem der beiden obengenannten Salzgemenge wurden zwei Apparate gefüllt. Abweichend von dem früheren Verfahren wurden nun zur Korrektion der in den Apparaten vorhandenen Luft und der Kapillarität die Kügelchen mit Salz in ein Gemenge von Kohlensäure und Äther gestellt, wie Andreae[3]) es angewandt hat. Die Temperatur wird damit auf ca. —100° zurückgeführt, so dass die Spannung des Salzes nicht merklich von Null sich unterscheidet und die bestehende Niveaudifferenz den Luftdruck anzeigt, welcher im Apparate bei der Temperatur der Umgebung herrscht. So wurde folgendes gefunden:

Temperatur	$CuCl_4K.2H_2O$, $CuCl_3K$, KCl und Dampf. Spannungen in mm Quecksilber				Berechnet für $Q = 3063$ über 46.6°
	Nicht korrigiert		Korrigiert		
	App. I.	App. II.	App. I.	App. II.	
15·5°	2·1	3·4	2·5	2·7	2·4
34°	8·3	9·7	8·7	9	10

und ebenso:

[1]) l. c.

[2]) Das Rohr Cfh ist nun überall gleich weit (± 5 mm inw.).

[3]) Preisschrift, von der Bataafschen Genossenschaft gekrönt.

Temperatur	$CuCl_4K_2.2H_2O$, $CuCl_3K$, $CuCl_2.2H_2O$ und Dampf. Spannungen in mm Quecksilber				Berechnet für $Q = 2536$ über 46.6°
	Nicht korrigiert		Korrigiert		
	App. I.	App. II.	App. I.	App. II.	
15·5°	6·2	6·2	4·9	4·9	4·6
34°	18	17·9	16·6	16·5	18·3

Bei der Betrachtung dieser Resultate befremdete es mich, dass, wiewohl die Apparate mit grosser Sorge angefertigt waren, wozu erhaltene Übung das ihrige beigetragen hatte, dennoch eine ziemlich bedeutende Korrektion angebracht werden musste. Die fast vollkommene Übereinstimmung der Beobachtungen mit den Apparaten, welche $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ enthalten, rechtfertigt die Vermutung, dass die bei -100^0 noch vorhandenen Spannungen nicht der Anwesenheit von Luft, sondern vielmehr einer anderen Ursache zugeschrieben werden müssen. Es kommt mir nicht unmöglich vor, dass die Bildung basischer Salze und begleitendes Auftreten von Salzsäure hier eine Rolle spielt, weil Chlorkupfer, wie bekannt, durch Einwirkung von Wasser zerlegt wird.

Zum Schlusse dieser Untersuchung, welche unter Leitung des Herrn Prof. Dr. J. H. van't Hoff ausgeführt ist, spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank aus.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, Dezember 1890.

Einige Erweiterungen, Bemerkungen und Berichtigungen zu meiner Abhandlung: „Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Molekulargewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen.

Von

V. v. Türin.

1) In dieser Abhandlung[1]) hatte ich meine Gleichung 10″ aus 10′ abgeleitet, indem ich voraussetzte, dass die Quecksilbermolekel einatomig sei; es ist aber leicht die Gleichung 10′ etwas anders zu bearbeiten, und zwar in der Weise, dass die Zahl der Atome in der Quecksilbermolekel nicht mehr in Betracht kommt. In der That ist $\frac{P_0 V_0}{273} = 4{\cdot}1534 \times 10^5$ (in *C.G.S.*-Einheiten), wenn die Quecksilbermolekel einatomig ist, ist dieselbe aber n-atomig, so ist $\frac{P_0 V_0}{273} = \frac{1}{n} \cdot 4{\cdot}1534 \times 10^5$; k ist das Verhältnis der Molekulargewichte des Quecksilbers und des in Quecksilber gelösten Metalls; also, wenn wir dieses letzte Gewicht durch μ bezeichnen, $k = \frac{n.\,199{\cdot}8}{\mu}$. Setzen wir diese Ausdrücke für $\frac{P_0 V_0}{273}$ und k in 10′, so erhalten wir anstatt 10″ die Gleichung:

$$E_{1,2} = \frac{1}{n} \cdot 4{\cdot}1534 \times 10^5 .\, T q \cdot \frac{n.\,199{\cdot}8}{\mu} \cdot log_{nat}\left(\frac{h_2}{h_1}\right)$$

wo offenbar n wegfällt.

Indem wir in dieser Gleichung die angedeuteten Multiplikationen wirklich ausführen und anstatt log_{nat} log_{vulg} gebrauchen, erhalten wir endlich:

$$E_{1,2} = 1{\cdot}9108 \times 10^8 .\, T q \, log_{vulg}\left(\frac{h_2}{h_1}\right) \text{ in } C.\,G.\,S.$$

oder

$$E_{1,2} = 1{\cdot}9108 .\, T q \, log_{vulg}\left(\frac{h_2}{h_1}\right) \text{ in Volts}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 340. 1890.

(in beiden Gleichungen wird durch q das elektrochemische Äquivalent des gelösten Metalls in *C. G. S.*-Einheiten bezeichnet).

2) Die Eigenschaft, welche durch die Gleichung 6 (S. 344) ausgedrückt wird, hatte ich nur den Elementen des ersten Typus zugeschrieben, ohne irgend etwas über die Elemente des zweiten Typus zu sagen; es ist aber leicht zu sehen, dass auch diese die in Rede stehende Eigenschaft haben müssen, da sie ja der Gleichung 4'' (S. 344) auch Genüge leisten.

3) Der Gebrauch der Merkurosalze in Elementen des ersten Typus ist unbequem, da die bekannte reduzierende Wirkung des metallischen Quecksilbers auf Merkurosalze sich sehr störend zeigen kann. Dieser Einwand kommt natürlich beim Gebrauch der Merkurosalze nicht in Betracht. Für den Fall der Merkurosalze werden die Gleichungen 3, 4 und 4' (S. 343) respektive zu:

$$W' = 48215 . E \quad (Erg.)$$

$$E_{C.G.S.} = 3{\cdot}456 \times 10^{4} \cdot \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right),$$

$$E_{\text{Volt}} = 3{\cdot}456 \times 10^{-4} \cdot \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right).$$

4) Infolge eines Druckfehlers ist der Gleichung 8 (S. 346) die Gestalt $p = P\left(\frac{1-m}{n}\right)$ gegeben worden, anstatt

$$p = P\left(1 - \frac{m}{n}\right).$$

Infolge eines anderen Druckfehlers steht in der Gleichung 10'' $\left(\frac{h_1}{h_1}\right)$ anstatt $\left(\frac{h_2}{h_1}\right)$.

Endlich ist durch mein eigenes Versehen in die Gleichung 11 (welche übrigens jetzt, da ich der Gleichung 10' eine andere Entwicklung gebe, von keiner Bedeutung mehr ist) ein grober Fehler gelangt: anstatt 1·8038 muss, wie leicht ersichtlich, indem man 4·1534 mit log_{nat} von 10, d. h. mit 2·30259 multipliziert, die Zahl 9·5636 stehen.

Referate.

13. Die optischen Konstanten des prismatischen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen von A. Schrauf (Zeitschr. f. Krystallogr. **18**, 113—173. 1890). Eine überaus sorgfältige Untersuchung der optischen Eigenschaften des Schwefels, die im Hinblick auf etwaige Beziehungen zu den entsprechenden Änderungen der krystallographischen Konstanten mit der Temperatur, die der Verf. früher ebenso sorgfältig bestimmt hatte, durchgeführt wurde. Das Ergebnis des Verfassers ist folgendes: „Die siebenten Potenzen der morphologischen Werte für die einfachste Molekularreihe verhalten sich wie die dritten Potenzen der reciproken Werte der optisch axialen Dichte." *W. O.*

---

14. Über die elektromotorischen Kräfte galvanischer Ketten von A. Oberbeck und J. Edler (Mitteil. d. naturw. Vereins von Neuvorpommern und Rügen **22**, 20 S. 1890). Nach einem historischen Überblick werden Mitteilungen über die elektromotorische Kraft von Elementen Quecksilber, Flüssigkeit, Amalgam gemacht, wobei der Elektrolyt geändert wurde. Es ergab sich, dass für den Vorgang wesentlich das Anion des Elektrolyts von Bedeutung ist. Die Reihe ist SO^4, NO^3, CO^3, Cl, Br, J. Ist das Kation mit dem Metall der einen Elektrode übereinstimmend, so sind die elektromotorischen Kräfte kleiner. Beim Vergleich mit den aus der entsprechenden Wärmetönung berechneten Werten ergaben sich Differenzen bis zu $0{\cdot}28\,V$, namentlich beim Blei. Die Verfasser schliessen, dass für die Theorie der galvanischen Ketten die wesentlichsten Grundlagen gefunden seien. Es sei die elektromotorische Kraft zu berechnen aus den chemischen Wärmetönungen mit Rücksicht auf die lokalen Wärmevorgänge an den Elektroden, wobei die inkonstanten Ketten wie die entsprechenden konstanten zu behandeln seien.

Wovon aber die erwähnten lokalen Wärmevorgänge abhängen, ergiebt sich auch aus diesen Arbeiten nicht. *W. O.*

---

15. Über die Ausbildungszeit der elektromotorischen Kraft Quecksilber, Elektrolyt von F. Paschen (Wied. Ann. **41**, 801—832. 1890). Bei der Untersuchung von Strahlelektroden von verschiedenem Durchmesser und verschiedener Geschwindigkeit zeigt sich der gleiche Ladungszustand, wenn der Quotient $\frac{m}{r^2 \pi t}$, wo m die Quecksilbermenge, r der Halbmesser des Strahls und t die Zeit ist, konstant war. Um einen Einblick in den Gang der Ladung zu erhalten, wurden die Ladungen bei der Bildung einzelner Tropfen, sowie bei verschieden langen Strahlen gemessen. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass wesentlich die Dauer, während welcher das Quecksilber der Elektrode mit dem Elektrolyt in Berührung bleibt, die etwaige Ladung bestimmt; dieselbe beginnt im allgemeinen nach 0·00001 Sek. einen merklichen Wert anzunehmen und steigt von da an schnell zum Maximum auf. Zinkamalgam in Zinksulfat ladet sich sehr viel schneller.

W. O.

---

16. Die atmolytische Strömung der Gase von C. Christiansen (Wied. Ann. **41,** 565—587. 1890). Die Gase wurden durch den zwischen zwei aneinander gepressten Glasplatten gebildeten Raum mittelst einer Sprengelschen Pumpe gesogen. Es erwies sich, dass die Durchflussgeschwindigkeiten verschiedener Gase unter gleichen Umständen nicht in gleichem Verhältnis blieben, wenn die Entfernung der Platten geändert wurde, und zwar entsprach die Änderung mit abnehmender Weite des Raumes, durch den die Gase gingen, einem Übergang von den für Transspiration (nach Graham) geltenden Werten zu den für Diffusion (durch poröse Körper) geltenden.

Eine genauere Untersuchung lehrte, dass eine Abweichung von den Gesetzen der Transspiration eintritt, wenn die Entfernung der Platten kleiner, als 0·01 mm ist, entsprechend 16 Wellenlängen Natriumlicht. Ist die Entfernung 0·00015, so tritt die Diffusionswirkung ein, wie sie Graphit oder Hydrophan zeigt. Auch tritt die Erscheinung der Atmolyse ein. *W. O.*

17. Über krystallinische Flüssigkeiten von O. Lehmann (Wied. Ann. 41, 525—537. 1890). Mit den in früheren Mitteilungen (**5,** 427; **6,** 192) beschriebenen krystallinischen Flüssigkeiten hat der Verfasser festgestellt, dass sie kein merkliches Lösungsvermögen für fremde Krystalle haben, auch für solche nicht, welche sie im geschmolzenen (d. h. anisotrop flüssigen) Zustande auflösen. Analoge Verbindungen dieser Art lassen sich dagegen wie isomorphe Krystalle mischen. Daraus schliesst der Verfasser, dass die gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht als isotrope flüssige Krystalle aufzufassen sind, da sie ein mannigfaltiges Lösungsvermögen besitzen.

Wenn die flüssigen Krystalle durch Erwärmen isotrop geworden sind, und man lässt sie abkühlen, so stellen sich die früheren Gestalten wieder her, falls nicht die Erhitzung zu hoch gegangen war. Ferner wird die Analogie der flüssigen Krystalle mit festen in Bezug auf die Bildung der Mischkrystalle dargelegt. Auch Überkaltung ist möglich, ferner verflüssigt sich das starre Azoxyphenetol in Berührung mit dem krystallinisch flüssigen Azoxyanisol. *W. O.*

18. Beitrag zur geometrischen Krystallographie von E. Blasius (Wied. Ann. **41,** 538—564. 1890). Der Verfasser wendet die Methoden der neueren Geometrie auf die synthetische Entwicklung der Krystallographie an. Es ergiebt sich dabei eine unmittelbare Anwendung auf die Probleme der Wärmeausdehnung, der elastischen Deformation u. a. Eine eingehende Darstellung des Inhaltes der Arbeit ist leider nicht thunlich. *W. O.*

19. Beobachtungen an elektrisch-polarisierten Platinspiegeln von L. Arons (Wied. Ann. **41,** 473—483. 1890). Eine Erweiterung der früher (**6,** 287) beschriebenen Versuche ergiebt, dass bei schwächeren elektromotorischen Kräften bis etwa 0·5 *V* hinunter Gas (Sauerstoff) beobachtet werden konnte; der Wert liegt unterhalb der „theoretischen Grenze“. Eine Anzahl Beobachtungen zeigen die erheblichen Einflüsse, welche die Okklusion des Wasserstoffs durch das Platin auf die fraglichen Erscheinungen hat.

Der Verfasser erwähnt die an das frühere Referat geknüpfte Bemerkung des Referenten (**6,** 287) und erklärt, die darin ausgesprochene Hoffnung desselben

nicht teilen zu können. Er denkt sich die Stärke der Bindung zwischen dem Jon und der Elektrizität für die vorhandenen Jonen nicht gleich, sondern verschieden (wie man etwa verschiedene Geschwindigkeiten der Gasmolekeln annimmt) und erwartet daher auch bei den schwächsten elektromotorischen Kräften die Möglichkeit einer primären Elektrolyse, die etwa bei erhöhter Temperatur grösser werden könnte. Mit dieser im übrigen beachtenswerten Hypothese scheinen dem Referenten doch gewisse Thatsachen im Widerspruch zu stehen; bei entscheidenden Versuchen müssten freilich Metalle, die wie Platin Wasserstoff okkludieren, und welche gegenüber den Wasserstoffjonen daher einigermassen dieselbe Rolle spielen, wie Zink gegen Zinkjonen, d. h. dem Übergang der Elektrizität von den Jonen zum Metall keinen bestimmten Widerstand entgegensetzen, ausgeschlossen sein. In diesem Sinne glaube ich allerdings, dass die a. a. O. ausgesprochene Hoffnung sich an Platinspiegeln schwerer wird realisieren lassen, als bei anderen Metallen. *W. O.*

---

20. Über Tropfelektroden von F. Braun (Wied. Ann. **41**, 448—462. 1890). In Veranlassung der von Pellat vertretenen Anschauung, dass das Ausbleiben eines Tropfstromes bei dem Austropfen von Zinkamalgam in Zinksulfatlösung die Abwesenheit einer Potentialdifferenz beweise (**6**, 94), betont der Verfasser, dass hierdurch nur die Unpolarisierbarkeit, d. h. die Unmöglichkeit, die vorhandene Potentialdifferenz zu ändern, erwiesen werde (wie der Referent bereits mehrfach hervorgehoben hat). Der Verfasser stellt nun fest, dass eine wässerige Jodkadmiumlösung, welche in eine amylalkoholische tropft, keinen Tropfstrom giebt, dass also die Potentialdifferenz eines aus diesen Lösungen und Kadmiumamalgamelektroden gebildeten Elements, welche $0{\cdot}1\,V$ beträgt, nicht an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten, sondern an den Elektroden ihren Sitz haben muss, entgegen der Annahme von Pellat.

Um zur Klärung der Tropfstromfrage beizutragen, giebt der Verfasser die Lippmannschen Darlegungen in durchsichtigerer Form. Die in die Quecksilberfläche hineingeführte Elektrizitätsmenge E ist proportional der Potentialdifferenz $V_1 - V_0$, der Oberfläche O und einer Konstanten zu setzen, so dass $E = (V_1 - V_0)\, O . \gamma$; V_0 kann gleich Null angenommen werden. Ferner sei T die Oberflächenspannung für V, T_0 die für V_0. Dann ist $T = T_0 + f(V)$. Für V_0 ist $f(V) = O$, und für einen bestimmten Wert von V, V_m, hat T einen Maximalwert T_m, wie Lippmann experimentell gefunden hat. Annähernd kann man daher setzen $T = T_0 + \frac{T_m - T_0}{V_m} V$ und $T = T_0 + \frac{dT}{dV} V$. Wird die Oberfläche O_1 auf O_2 geändert, so ist die zugehörige Arbeit $\int_{O_2}^{O_1} T\, d\, O$. Bleibt dabei V konstant, so ist auch T konstant und daher die Arbeit $T(O_2 - O_1)$. Bleibt dagegen E konstant, so ergiebt sich die Arbeit zu $T_0 (O_2 - O_1) + \frac{dT}{dV} V_1 O_1 \log \frac{O_2}{O_1}$.

Werden nun folgende Prozesse ausgeführt: a) O_1 wird auf V_1 geladen und bei diesem Potential auf O_2 gebracht, b) O_1 wird bei $V = 0$ auf O_2 gebracht und dann auf V_1 geladen, so sind die zugehörigen Arbeiten für a) $= {}^1\!/_2\, E_1 V_1 + T_0 (O_2 - O_1) + \frac{dT}{dV} V_1 (O_2\, O -_1) + {}^1\!/_2\, V_1 (E_2 - E_1)$ und für b) $= T_0 (O_2 - O_1) + {}^1\!/_2\, E_2 V_1$, wo E_1 und E_2 die zugeführten Elektrizitätsmengen sind, so können diese Arbeiten nicht

gleich sein, da sonst $\frac{dT}{dV} V_1 (O_2 - O_1) = 0$ sein müsste, was den Thatsachen widerspricht. Es muss daher noch die Arbeit $-\frac{dT}{dV} \cdot V_1 (O_2 - O_1)$ vorhanden sein, die elektrischer Natur sein muss, und die darin besteht, dass bei der Oberflächenänderung $O_2 - O_1$ die Elektrizitätsmenge $\gamma = -\frac{dT}{dV} (O_2 - O_1)$ vom Potential V_1 erzeugt werden muss; dies ist die Elektrizitätsmenge des Tropfstromes. Hieraus folgt, dass für $\frac{dT}{dV} = 0$ auch diese Elektrizitätsmenge gleich Null wird; da dies eintritt, wenn die Oberflächenspannung T das Maximum erreicht hat, so folgt, dass die maximale elektromotorische Kraft des Tropfstromes gleich derjenigen ist, bei welcher die Oberflächenspannung ihren Maximalwert hat.

„Nimmt man mit Herrn von Helmholtz an, dass für $\frac{dT}{dV} = 0$ die natürliche elektrische Doppelschicht durch diejenige der Polarisation neutralisiert ist, so... ergiebt sich ... die Berechtigung der von Ostwald benutzten und vielfach angezweifelten Methode."

Weiter stellt der Verfasser Betrachtungen über den Mechanismus, resp. Chemismus dieser Vorgänge an und gelangt dabei zu ähnlichen Anschauungen, wie sie Warburg ausgesprochen hat. Insbesondere nimmt er an, dass wenn Quecksilber in Salzlösungen tropft, es sich mit dem Metall derselben (auch eventuell Kalium) „überzieht", indem es das Salz zersetzt. Dagegen spricht aber, dass nach den Erfahrungen des Referenten die natürliche Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen Salze mit gleichem Anion nahe den gleichen Wert zeigt, also von der Natur des Metalls unabhängig ist. Die Auffassung der Salze als zusammenhängender Komplexe führt hier wie bei den anderen Erscheinungen der Elektrolyse zu Widersprüchen, welche erst durch die Annahme freier Jonen beseitigt werden können.

Einige Bemerkungen, die der Referent zu der letzten Seite der Abhandlung zu machen hätte, mögen auf eine andere Gelegenheit verspart werden. *W. O.*

---

21. **Untersuchungen über das Beryllium** von G. Krüss und H. Moraht (Ber. **23**, 2552—2556. 1890). Es wurde Berylliumsulfat zu Beryllerde verglüht. In 16 Versuchen wurde verbraucht 296·18755 g Sulfat, und erhalten 41·8933 g Beryllerde, woraus $Be = 9{\cdot}054$ folgt. Die äussersten Werte sind 9·088 und 9·026. *W. O.*

---

22. **Über die Verdampfungswärme verflüssigter Gase** von E. Mathias (Journ de phys. **9**, 449—468. 1890). Vgl. diese Zeitschr. **6**, 380. *W. O.*

---

23. **Messung polarisierbarer Widerstände mit Wechselströmen und Telephon** von G. Chaperon (Journ. de phys. **9**, 481—484. 1890). Der Verfasser empfiehlt seinen Landsleuten die mit Unrecht von ihnen vernachlässigte Methode von Kohlrausch. Bifilar gewickelte Spulen gaben über 1000 Ohm auch ihm schlechte Minima. Dagegen erhält man sehr gute auch mit viel höheren Widerständen, wenn man diese eindräthig statt bifilar, aber so wickelt, dass der Sinn der Wickelung in jeder folgenden Schicht umgekehrt wird. *W. O.*

---

24. Über die innere Reibung von Salzlösungen von H. Brückner (Diss. Halle 1890). Die Arbeit behandelt den von C. Bender (Wied. Ann. **22**, 179. 1884 und **31**, 872. 1889 vgl. diese Zeitschr. **1**, 524) eingeführten Begriff der korrespondierenden Lösungen, d. h. solcher, deren Eigenschaften sich beim Vermischen nicht beeinflussen, so dass die Eigenschaft des Gemisches sich additiv aus denen der Bestandteile nach Proportion ihrer Menge zusammensetzt. Es soll geprüft werden, ob solche Lösungen auch in Bezug auf innere Reibung existieren, und welchen Gesetzen diese unterliegen. Der Verfasser findet wie Bender, dass im allgemeinen Lösungen, deren molekulare Konzentrationen gleich sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen, sich als korrespondierende erweisen. Indessen gilt dies nur für gewisse Konzentrationen und Temperaturen, während für andere korrespondierende Lösungen überhaupt nicht existieren.

Der letzte Umstand lässt die Erspriesslichkeit dieser ganzen Betrachtungsweise nicht eben in günstigem Licht erscheinen. *W. O.*

---

25. Über einige physikalische Eigenschaften des Benzols von J. Ferche Diss. Halle 1890; 65 Seiten). Nachdem Fischer (Wied. Ann. **28**, 400. 1886) den Dampfdruck über festem und flüssigem Benzol beim Schmelzpunkt desselben nicht gefunden hatte, wie es die Theorie verlangt, war eine erneute Untersuchung wünschenswert. Dieselbe wurde mit thiophenfreiem Benzol nach der statischen Methode durchgeführt. Die für festes und flüssiges Benzol erhaltenen Zahlen wurden durch entsprechende Formeln ausgedrückt; diese ergaben einen Durchschnittspunkt von 5·32° (Schmelzpunkt beobachtet bei 5·31°) und für die Differenz der Differentialquotienten $\frac{dp}{dt}$ den Wert 0·523. Nach der bekannten Formel von Kirchhoff berechnet sie sich zu 0·539. Die Übereinstimmung kann genügen, und das Benzol folgt in der That, wie Ramsay und Young gefunden hatten, den theoretischen Voraussetzungen.

Ferner stellte der Verfasser die spezifischen Volume des festen und flüssigen Benzols, sowie die Schmelzwärme fest und bestimmt experimentell den Einfluss des Druckes auf den Gefrierpunkt. Es wurde gefunden $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0297$ mit Abweichungen von 0·0285 bis 0·0319, während nach der Formel von Clausius aus den spezifischen Volumen und der Schmelzwärme $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0298$ in bester Übereinstimmung mit dem obigen Mittelwert sich berechnet. *W. O.*

---

26. Über die Definition des Begriffes „Krystall" von O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. **18**, 457—463. 1890). Der Verfasser diskutiert die verschiedenen gebräuchlichen Definitionen der Krystalle und findet sie ungenügend, namentlich der Möglichkeit weitgehender Deformationen und der Existenz „flüssiger Krystalle" gegenüber. Er giebt folgende Definition. „Krystall ist jeder chemisch homogene Körper, welcher bei Abwesenheit eines durch äussere oder innere Spannungen hervorgerufenen Zwanges anisotrop ist. Derselbe hat die Eigenschaft in übersättigter Lösung zu wachsen." (Letztere Eigenschaft kommt jedem Stoff zu, der mit seiner übersättigten Lösung heterogen ist, d. h. derselben gegenüber eine Begrenzungsfläche zeigt. D. Ref.)

Der Verfasser findet, dass demgemäss auch die molekulartheoretischen Anschauungen über Krystalle geändert werden müssten. Nicht die Anordnung der Molekeln zu einem regelmässigen Punktsystem sei das Wesentliche des Krystalls, sondern die Anisotropie der Molekeln selbst. Demnach könne es keine Polymorphie geben, sondern verschiedenen Formen entsprechen verschiedene Molekeln, ja selbst die Aggregatzustände müssten notwendig chemisch verschiedenen Körpern entsprechen.

Dem Referenten scheint zu derartigen Anschauungen noch keine zwingende Notwendigkeit vorzuliegen. Insbesondere scheint eine notwendige Konsequenz der Anschauungen des Verfassers die zu sein, dass die isotropen Flüssigkeiten, d. h. alle mit ganz wenigen Ausnahmen (der „flüssigen Krystalle") aus isotropen Molekeln bestehen. Wie können aber isotrope Molekeln beim Erstarren durch Zusammenlagerung irgend welcher Art (welche der Verfasser wohl hierbei annimmt) anisotrope Molekulargruppen geben, während die Flüssigkeiten doch meist anisotrop krystallisieren? *W. O.*

---

27. **Einige Betrachtungen über Polymorphie und Mimesie** von R. Prendel (Zeitschr. f. Kryst. 450—456. 1890). In Anlehnung an Betrachtungen von Curie (vgl. Zeitschr. f. Kryst. **12**, 651), nach welchen ein Krystall sich so bildet, dass seine Oberflächenenergie ein Minimum ist, schliesst der Verfasser, dass in der Natur von dimorphen Arten desselben Stoffes diejenigen reichlicher vorkommen müssen (weil sie kleinere Oberfläche und daher grössere Widerstandsfähigkeit haben), deren Krystallform den höheren Symmetriegrad besitzt, und belegt dies mit einer Anzahl von Beispielen. Dabei erweist sich, dass eine Modifikation der dimorphen Stoffe meist regulär krystallisiert. Dieselben Prinzipien lassen sich auf die durch Zwillingsbildung hervorgebrachte Annäherung der Stoffe an Formen höherer Symmetrie anwenden. *W. O.*

---

28. **Analyse des Kupferbromids und das Atomgewicht des Kupfers** von Th. W. Richards (Proc. Amer. Ac. **25**, 195—214. 1890). Reines Kupferoxyd wurde in Bromwasserstofflösung gelöst, deren Reinheit durch eine Atomgewichtsbestimmung mit Silber bestätigt wurde, das Salz zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und vom Oxybromid dekantiert. Die Neutralität wurde mit Methylorange geprüft; durch entsprechende Versuche wurde ermittelt, dass die Lösung auf etwa 0·0001 neutral sein musste. Die Lösung wurde geteilt, und einerseits das Brom als Bromsilber, andererseits das Kupfer nach dem Austreiben des Broms mit Salpetersäure und Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt. Für $Ag = 108{\cdot}00$ ergab sich in vorläufigen Versuchen $Cu = 63{\cdot}62$ bis $63{\cdot}64$.

Alsdann wurde Kupferbromid durch die Wechselwirkung von Brom und Kupfer bei Gegenwart von Wasser hergestellt und als Hydrat krystallisiert; die Lösung des letzteren wurde wie oben analysiert. Dann wurden schliesslich zwei Kupferbestimmungen, drei Wägungen des Bromsilbers und drei Bestimmungen der zur Fällung des Broms erforderliche Silbermengen ausgeführt. Durch Kombination dieser acht Bestimmungen berechnet der Verfasser schliesslich für $O = 16$ das Atomgewicht $Cu = 63{\cdot}60$. *W. O.*

---

29. **Die Wirkung des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeiten** von C. Barus (Amer. Journ. of Sc. **40**, 219—222. 1890). Queck-

silber wird durch Druck besser leitend in dem Verhältnis, als es dichter wird. Zinksulfat erhöht gleichfalls seine Leitfähigkeit. An die Ergebnisse knüpft der Verfasser einige theoretische Auseinandersetzungen. *W. O.*

---

30. Änderungen der Siedetemperatur hochsiedender Stoffe mit dem Druck von C. Barus (Phil. Mag. **30,** 141—157. 1890). Der Verfasser beschreibt zunächst Vorrichtungen, um mit Hilfe von Thermoelementen die Siedepunkte hochsiedender Stoffe, wie Zink, Kadmium und Wismut zu messen, und giebt dann Tabellen über Schwefel zwischen 0·75 und 75 cm Druck, über Zink zwischen 2·6 und 77 cm, über Kadmium zwischen 2 und 75 cm, über Wismut zwischen 2·6 und 9·8 cm; unter letzterem Druck siedet Wismut bei 1258° und der Brenner gab keine höhere Temperatur aus. Die Ergebnisse werden zur Diskussion verschiedener Dampfdruckformeln verwendet. Zu Grunde wird die Formel

$$\log p = A + \frac{B}{T} - C \log T$$

gelegt. Es erweist sich, einer alten Bemerkung von Groshans entsprechend, dass die Konstante C für alle Stoffe gleich gemacht werden kann. Ebenso bleibt A sehr nahe konstant, die Grösse schwankt für die eben genannten Stoffe und Wasser zwischen 19·3 und 21·5. *W. O.*

---

31. Die hydroelektrische Wirkung der Streckung von Metallen von C. Barus (Amer. Chem. Journ. **12,** 152—163. 1890). Zwei Drähte gleichen Materials, von denen der eine durch angebrachte Kräfte gestreckt werden konnte, befanden sich parallel in senkrechter Lage; beide waren mit Glasröhren umgeben, die einen geeigneten Elektrolyt enthielten und durch einen mit demselben gefüllten Heber verbunden waren. Einer der Drähte war zur Erde abgeleitet, der andere ging zum Elektrometer.

Es zeigte sich bei Eisendrähten in Wasser, dass ein dauernder positiver Effekt durch Streckung hervorgebracht wird; der Wert ist klein, etwa 0·03 V; im Augenblick der Streckung ist ausserdem ein negativer augenblicklicher Effekt zu beobachten, der grösser ist. Neusilber und Messing in Zinksulfat liessen einen starken positiven, Kupfer in Zinksulfat einen sehr schwachen negativen Effekt erkennen. Eisen verhielt sich wechselnd. *W. O.*

---

32. Über den Durchgang des nascierenden Wasserstoffs durch Eisen bei gewöhnlicher Temperatur von M. Bellati und S. Lussana (Atti R. Ist. veneto (7) **1,** 1173—1218. 1890). Eine Eisenplatte wurde als Kathode in verdünnter Schwefelsäure benutzt, nachdem sie als Wand an eine mit Öl gefüllte Zelle geklebt war; im Öl entwickelten sich Wasserstoffblasen. Dann wurde ein Barometer oben durch eine aufgesetzte Eisenplatte geschlossen, auf diese ein Glasring gekittet, und so wieder ein Voltameter hergestellt, welches bei der Bethätigung der Eisenplatte als Kathode ein Fallen des Quecksilbers erkennen liess. Ein Glasgefäss wurde durch eine Platinplatte in zwei Hälften geteilt; die eine diente als Voltameter, in der anderen befand sich eine Lösung von Eisenalaun. Nach einiger Zeit fand sich in letzterer Ferrosalz, welches durch die reduzierende Wirkung des durchgegangenen Wasserstoffs entstanden war.

Eine Röhre von Eisen wurde einseitig verschlossen und am offenen Ende mit einem Manometer verbunden. Wurde sie als Kathode benutzt, so nahm der Druck im Innern zu, ohne eine obere Grenze zu erreichen; die Apparate reichten schliesslich nicht aus, ihn zu messen. War in der Röhre Luft, so wurde der Sauerstoff derselben oxydiert. Doch konnten weder so noch durch Messung der bei konstantem Druck durchgetretenen Wasserstoffmengen konstante Resultate erzielt werden. Der Grad der Politur des Eisens hat einen grossen Einfluss, indem diese den Durchgang des Wasserstoffs beschleunigt.

Etwas regelmässigere Erscheinungen wurden bei der Anwendung verdünnter Natronlösung beobachtet. Nach längerer Zeit stellt sich ein konstanter Zustand ein, bei welchem die Menge des durchgegangenen Wasserstoffs ein ziemlich gleicher Bruchteil des gesamten elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs ist. Bei steigender Temperatur nimmt die Permeabilität zu. *W. O.*

---

33. Über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinduktor von A. Elsas (Wied. Ann. **42**, 165—177. 1891). Es wird ein Induktorium mit zwei gleichen sekundären Drähten hergestellt. Werden beide Drähte mit ihren entgegengesetzten Enden einerseits untereinander und mit dem Telephon vereinigt, während an die beiden anderen Enden einerseits der zu bestimmende Widerstand, andererseits ein Rheostat gesetzt wird, worauf dieselben gleichfalls vereinigt und zum Telephon geführt warden, so muss letzteres schweigen, wenn beide Widerstände gleich sind. Es traten die Schwierigkeiten wegen der Selbstinduktion und der elektrostatischen Kapazität auf, die schon von der analogen Methode von Kohlrausch her bekannt sind, so dass ein belangreicher Vorteil zu gunsten des neuen Verfahrens, zu dem der erforderliche induktions- und widerstandsgleiche Bifilarinduktor nicht eben allzu leicht zu beschaffen ist, schwerlich vorhanden ist.

Zu erwähnen ist noch, dass der Verfasser im Widerstandsgefäss von Arrhenius die Elektroden verschiebbar anordnet, sowie dass er zur Bestimmung der Leitfähigkeit in absoluten Einheiten Röhren von der Gestalt der Polarisationsröhren der Saccharimeter benutzt, deren Endplatten durch die Platinelektroden gebildet werden. Die Dimensionen lassen sich leicht bestimmen, und somit die Reduktion auf absolute Einheiten unschwer ausführen. *W. O.*

---

34. Über die Messung der Dielektrizitätskonstante mittelst Hertzscher Schwingungen von E. Lecher (Wied. Ann. **42**, 142—153. 1891). In der Hoffnung, die von Maxwell vermutete Beziehung zwischen dem Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstante besser bestätigt zu finden, als durch die bisherigen Messungen geschehen war, hat der Verfasser die Ladung und Entladung mittelst der „Hertzschen Schwingungen" von der Periode $0{\cdot}0_7 3$ Sekunden angewendet. Zwei Kondensatoren, welche an parallele Drähte gehängt waren, wurden zunächst vollkommen ausgeglichen, so dass eine Geisslersche Röhre, welche korrespondierende Stellen beider Drähte verband, kein Leuchten zeigte. Alsdann wurde das Dielektrikum zwischen die Platten des einen Kondensators gebracht, und die des anderen so lange verschoben, bis wieder Gleichgewicht und entsprechendes Nichtleuchten der Geisslerschen Röhre vorhanden war.

Eine zweite Reihe wurde mit den langsameren Schwingungen eines Ruhmkorffschen Induktoriums ausgeführt. Der eine Pol desselben war mit der Erde

verbunden, von dem anderen verzweigte sich die Leitung zu zwei Kondensatoren, deren andere Platten mit den Quadranten eines Elektrometers verbunden waren, dessen Nadel zur Erde abgeleitet wurden. Nach dem Ausgleichen des Kondensators, so dass die Nadel in Ruhe blieb, wurde wieder das Dielektrikum zwischen die Platten des einen Kondensators gebracht, worauf die des anderen so lange verschoben wurden, bis wieder die Nadel keinen Ausschlag zeigte.

Endlich wurde dasselbe Verfahren unter Benutzung einer kleinen Influenzmaschine mit Funken von 0·05 cm Länge und 0·5 Sekunden Abstand angewendet Die Ergebnisse sind:

Ladungszeit	Glas	Hartgummi	Petroleum	Wasser
0·5	4·67	2·64	—	—
$0{\cdot}0_35$	5·34	2·81	2·35	∞
$0{\cdot}0_73$	7·31	3·01	2·42	∞

Mit abnehmender Ladungszeit werden die Dielektrizitätskonstanten nicht, wie man gehofft hatte, kleiner, so dass sie sich den Quadraten der Brechungskoeffizienten nähern, sondern sie werden grösser und weichen von dem theoretischen Wert bedeutend mehr ab. *W. O.*

---

35. Verhältnis der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen von E. Lévay (Wied. Ann. **42**, 103—114. 1891). Es wurde das galvanische Element samt einem Silbervoltameter in das Eiskalorimeter gebracht, und die gesamte, von ersterem entwickelte Wärme nebst der durchgegangenen Elektrizitätsmenge bestimmt. Das am positiven Pole ausgeschiedene Metall wurde vor und nach dem Versuche gewogen und aus der Gewichtszunahme und der gleichzeitigen Wärmeentwicklung die chemische Wärme (Gesamtwärme) für das chemische Äquivalent des ausgeschiedenen Metalls berechnet. Um die Stromarbeit zu berechnen, macht der Verfasser folgende rätselhafte Überlegung: „Als Grundlage dieser Bestimmung diente die durch den Strom von 1 Ampère in der Minute ausgeschiedene Silbermenge, nach Kohlrauschs Bestimmung 67·09 mg, und das entsprechende Wärmeäquivalent von 1125·77 Kalorien. Daraus ergiebt sich, wenn der Strom der von mir untersuchten Elemente in t Minuten e Gramm Silber ausscheidet, die entsprechende Stromarbeit L auf 2 Atom Silber in Kalorien ausgedrückt

$$L = 2\,\frac{1125{\cdot}77}{67{\cdot}09}\,\frac{e}{t}.\text{“}$$

Ebenso unverständlich wie diese „Berechnung der Stromarbeit“ sind dem Referenten die erhaltenen Ergebnisse. Nach dem Faradayschen Gesetz müssten die im Element und im Voltameter ausgeschiedenen resp. übertragenen Metallmengen äquivalent sein. In dem untersuchten Daniellelement ist aber das Verhältnis zwischen dem Silber im Voltameter und dem Kupfer im Element 3·04 bis 3·28, während das Verhältnis der Äquivalente 3·41 ist. Noch unbegreiflicher sind die Ergebnisse mit dem Zink-Chlorsilberelement, wo im Element etwa 1·5mal mehr ausgeschiedenes Silber aus dem verbrauchten Zink berechnet wurde, als sich zu derselben Zeit im Voltameter ausschied.

Den Gipfelpunkt des Rätselhaften aber bildet die Schlusstabelle, aus welcher sich ergiebt, dass die vom Verfasser erhaltenen Resultate mit den Messungen von Jahn in vollkommenster Übereinstimmung stehen! *W. O.*

---

36. Über eine Veränderung, welche die Oberflächen der Elektroden durch die Polarisation erfahren, und über die Okklusion der Gase von K. R. Koch (Wied. Ann. **42**, 77—89. 1891). Der Verfasser wiederholt frühere (Wied. Ann. 8, 92. 1879) Versuche über die Reibung einer polarisierten Platinkugel unter Schwefelsäure an Glas mit einem verbesserten Apparat und findet, dass eine Sauerstoffpolarisation eine erhebliche Zunahme, eine Wasserstoffpolarisation dagegen eine Abnahme der Reibung bedingt; ersteres hatte er schon früher beobachtet. Auch findet er jetzt gleiche Verhältnisse an 18karätigem Gold. Wird Pyrogallol zur Säure hinzugefügt, so hat die Sauerstoffpolarisation keine Wirkung mehr. Die Frage, ob eine etwaige Lösung des Metalls im Elektrolyt und die Konzentrationsänderung dieser Lösung durch die Polarisation, wie sie Warburg (**5**, 90 und 6, 368) annimmt, die Erscheinungen bedinge, musste auf Grund entsprechender Versuche verneint werden. Dagegen scheint auf Grund einiger Beobachtungen dem Verfasser wahrscheinlich, dass die Okklusion von Gasen die Erscheinung bedingt. So gab die Chlorpolarisation in Salzsäure eine Zunahme, die Wasserstoffpolarisation eine Abnahme; die Kugel zeigte aber hernach auch ohne Einschaltung elektromotorischer Kräfte eine stark vergrösserte Reibung. Als dem Wasser Ammoniak zugefügt wurde, ergab eine anodische Polarisation wieder eine Zunahme (der Verfasser nimmt an, dass hier Stickstoff abgeschieden wurde), die kathodische änderte die entstandene starke Reibung nur wenig mehr, und erst beim Ausglühen wird der ursprüngliche Wert wiedergefunden.

Dem Referenten machen diese Erscheinungen den Eindruck, als sei das Platin in der Gestalt, wie es vor aller Polarisation war (also wahrscheinlich ausgeglüht), mit irgend einer Substanz überzogen gewesen, welche die vollkommene Berührung mit dem Glase hinderte, und so als „Schmiermittel“ wirkte. Durch die oxydierende Wirkung der Polarisation mit SO^4, Cl oder OH musste dann die Reibung zunehmen, und zwar dauernd, wie beobachtet, wenn durch dieselbe dieser Überzug zerstört wurde. Auch der Versuch mit dem Pyrogallol spricht für diese Vermutung. *W. O.*

---

37. Über die Durchlässigkeit des Wassers für Luft von verschiedener Wellenlänge von G. Hüfner und E. Albrecht (Wied. Ann. **42**, 1—17. 1891). Das Ergebnis der mühsamen Arbeit ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Dieselbe giebt die Lichtmengen in Prozenten, welche von einer 180 cm langen Wassersäule bei 17°—18° durchgelassen werden:

Wellenlänge	Durchgelassene Prozente	Extinktionskoeffizienten ε
671—658	49·2	0·001709
640—622	60·2	0·001226
611—593	63·7	0·001088
582—571	81·5	0·000494
557—546	87·3	0·000328
531—523	92·3	0·000194
510—502	92·6	0·000185
491—483	93·6	0·000160
471—465	95·2	0·000119
452—446	95·1	0·000122

Man sieht, dass die Absorption für kürzere Strecken verschwindend gering wird, namentlich im Gebiet der kürzeren Wellenlängen. In der That rührt, wovon sich die Verfasser wiederholt überzeugten, die meiste Absorption von mechanischen Trübungen her, die durch Filtration nicht abgeschieden, sondern vermehrt werden. Die Extinktionskoeffizienten sind nach $\varepsilon = \frac{-\log J'}{180}$, wo J' die relative Intensität des durchgelassenen Lichtes ist, auf 1 cm Dicke berechnet. Darnach absorbiert 1 cm Wassersäule, je nach der Wellenlänge, 0·39 bis 0·03 Prozent des auffallenden Lichtes. *W. O.*

---

38. **Über den Einfluss des Druckes auf die Dissociation** von Br. Pawlewski (Ber. **23**, 3752—3755. 1890). Für die kritische Temperatur von Flüssigkeitsgemischen hat der Verfasser früher eine Formel aufgestellt, nach welcher sich dieselbe aus den kritischen Temperaturen der Bestandteile nach Proportion ihres Gewichtsverhältnisses berechnen lässt. Der Verfasser versucht die Formel auf dissociationsfähige Stoffe anzuwenden. Amylenchlorhydrid sollte 149·7° geben, gab aber 276°—295°. Die kritische Temperatur der Bromverbindung sollte zwischen 150° und 200° liegen, sie wurde zwischen 280° und 301° gefunden. Chlorkohlensäureäther, welcher in Kohlendioxyd und Chloräthyl zerfällt, gab 124° bis 201°, meist aber den ersteren Wert; berechnet 121° bis 127°. Hier stimmt also die Formel einmal. *W. O.*

---

39. **Die Entdeckung des Einteilungsprinzipes der Krystalle durch J. F. C. Hessel** von L. Sohncke (Zeitschr. f. Krystallogr. 18, 486—498. 1890). Der Verfasser zeigt, dass die mit der älteren Auffassungsweise in einigem Widerspruch stehende neuere Krystallographie, welche auf Grundlage des allgemeinen Symmetriebegriffes zu 32 Klassen von verschiedenen Krystallen gelangt, bereits 1830 im 5. Bande von Gehlers physikalischem Wörterbuche von J. F. C. Hessel, ehemaligem Professor der Mineralogie in Marburg, entwickelt worden ist. Zur Begründung der Ansprüche Hessels auf diese Entdeckung teilt der Verfasser einen ausführlichen Auszug aus dessen Arbeit mit. *W. O.*

---

40. **Über die Associationshypothese in ihrer Beziehung zu den Theorieen von Clausius und van't Hoff** von J. Traube (Ber. **23**, 3582—3589. 1890). Der Referent ist nicht imstande, aus dieser Abhandlung einen verständlichen Auszug zu machen. *W. O.*

---

41. **Über die Einwirkung einiger anorganischer Salze auf das optische Drehvermögen des Rohrzuckers** von K. Farnsteiner (Ber. **23**, 3570—3578. 1890). Im allgemeinen wird die spezifische Drehung des Zuckers durch die Gegenwart von Salzen herabgesetzt, nur konzentrierte Chlorcalciumlösungen zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Die Wirkung ist von der Konzentration des Zuckers annähernd unabhängig, von der des Salzes in dem Sinne, dass sie bei abnehmender Konzentration schneller abnimmt als diese, und bei einiger Verdünnung fast völlig verschwindet. Vergleicht man gleiche Salzmengen, so sind die Einflüsse bei analogen Salzen annähernd dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ($BaCl^2$ macht neben $SrCl^2$, $CaCl^2$, $MgCl^2$ eine auffällige Ausnahme), in verschie-

denen Gruppen sind sie aber verschieden. Rationeller wäre es gewesen, statt zum Zweck der Vergleichung die Einflüsse bei gleicher Konzentration mit den Molekulargewichten zu multiplizieren, die Einflüsse für äquimolekulare Lösungen der verschiedenen Salze aufzusuchen. *W. O.*

---

42. Quantitative Untersuchung von Reduktionsprozessen von K. Elbs (Journ. f. pr. Ch. **43**, 39—46. 1891). Lösungen von Nitrophenolen, Schwefelsäure in Wasser, resp. verdünntem Alkohol wurden zwischen Platinblechen elektrolysiert, wobei gleichzeitig die Stromstärke von 5 zu 5 Minuten gemessen wurde. Aus letzterer konnte die Menge des Wasserstoffs, welcher an der Kathode hätte frei werden sollen, berechnet werden (was einfacher mittelst eines Voltameters hätte bestimmt werden können); mit dieser Zahl wurde die thatsächlich entwickelte Wasserstoffmenge verglichen. Der verwertete Anteil Wasserstoff schwankt zwischen weiten Grenzen. Ergebnisse von allgemeinerer Beschaffenheit hat der Verfasser aus seinen Versuchen nicht abgeleitet. *W. O.*

---

43. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. 23. Abhandlung. Über die Hydrierung geschlossener Ringe von F. Stohmann und Cl. Kleber (Journ. f. pr. Ch. **43**, 1—21. 1891). Es wurden folgende Verbrennungswärmen bestimmt.

	Verbrennung	Bildung
Terephtalsäure	7709 *K*	1881 *K*
Terephtalsäure-Dimethyl	11122 „	1728 „
„ „ neue Bestimmung	11127 „	1723 „
Δ 1·4-Dihydroterephtalsäure	8361 „	1919 „
Δ 1·4-Dihydroterephtalsäure-Dimethyl	11813 „	1727 „
Δ 1·5-Dihydroterephtalsäure	8427 „	1853 „
Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure	8828 „	2142 „
Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyl	12268 „	1962 „
cis-Hexahydroterephtalsäure	9286 „	2374 „
fum-Hexahydroterephtalsäure	9295 „	2365 „
„ „ -Dimethyl	12739 „	2181 „
Normal-Hexan	9912 „	558 „
α-Thiophensäure	5919 „	854 „
Tetrahydro-α-Thiophensäure	7004 „	1149 „

Aus den Zahlen ergiebt sich, dass der Übergang der aromatischen Verbindung in den Dihydrokörpern eine um 652 bis 718 Kal. höhere Verbrennungswärme ergiebt, der Übergang von der Dihydro- zur Tetrahydroverbindung 401 bis 467 *K*, der von der Tetrahydro- zur Hexahydroverbindung 458 bis 471 *K*, von der Hexahydroverbindung zur offenen Kette (Korksäure) 561 bis 570 *K*. Denkt man sich zur Korksäure zwei weitere Atome Wasserstoff addiert, so entsteht 2 Mal Buttersäure, entsprechend einer Zunahme von 530 *K*. Es bedingt somit die erste Stufe der Hydrierung eine viel stärkere Änderung, als die folgenden es thun.

Bei den bekannten einfachen Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen analoger und homologer Verbindungen ist zu erwarten, dass ähnliche Unterschiede

sich auch sonst zeigen; die Verfasser weisen an vorhandenem Material nach, dass dies in der That der Fall ist.

Ähnliche Beziehungen lassen sich zwischen Pyridin, Piperidin und Amylamin sowie Thiophen und Diäthylsulfid (nach Thomsens Messungen) aufstellen. Nimmt man an, dass der Lösung der ersten Doppelbindung nebst Hydrierung eine Zunahme von 687 K, der zweiten eine von 453 K entspricht, so kommt man beim Pyridin zu gut, beim Thiophen zu annähernd stimmenden Ergebnissen. Hier lassen sich die einzelnen Stufen aber noch nicht völlig sondern, da entsprechende Messungen noch nicht vorliegen. *W. O.*

---

44. Die geeignete Norm der Atomgewichte von F. P. Venable (Journ. of Analyt. Chem. 4, Oktober 1890). Der Verfasser erwartet durch eine Art von allgemeiner Abstimmung die Entscheidung der Frage, ob man künftig mit $O = 16\cdot00$ oder $O = 15\cdot96$ zu rechnen habe. Indem er die von verschiedenen Autoren für und wider vorgebrachten (und in den früheren Bänden dieser Zeitschr. referierten) Gründe nochmals zusammenfasst und den Unterschied zwischen Einheit und Norm betont, gelangt er zu dem Ergebnis, dass die Rechnung mit $O = 16$ allen anderen vorzuziehen sei. *W. O.*

---

45. Über die Frage der Übereinstimmung bei Atomgewichtsbestimmungen von F. W. Clarke (Amer. Chem. Journ. **13**, 34—37. 1891). In Anlass einer Atomgewichtsbestimmung des Kadmiums von Patridge (**6**, 592) weist der Verfasser darauf hin, dass die Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Atomgewichte sehr von den Werten der bei der Berechnung als bekannt vorausberechneten Werte abhängt. So sind die Zahlen von Patridge offenbar mit $O = 16\cdot00$ $S = 32\cdot00$ und $C = 12\cdot00$ berechnet. Benutzt man die vom Verfasser berechneten Zahlen $C = 12\cdot001$ und $S = 32\cdot058$, so geben die drei Reihen von Patridge viel abweichendere Werte, 111·804, 111·727 und 111·605, Differenz 0·199, während die von ihm berechneten Zahlen 111·801, 111·785 und 111·808 sind, also nur um 0·23, etwa 9 mal weniger abweichen. Benutzt man die Werte von Stas, $S = 32\cdot074$, $C = 12\cdot065$, so steigt der Unterschied auf 0·239.

Umgekehrt kann man aus den Reihen von Patridge die Werte Cd, S und C unabhängig von anderen Versuchen berechnen, und erhält $Cd = 111\cdot785$, $S = 32\cdot000$ und $C = 11\cdot996$, woraus sich die Grenze von $P.$'s Fehlern schätzen lässt; dieselbe ist offenbar nicht. Der Verfasser schlägt zur weiteren Kontrolle die Messung einer Anzahl weiterer Verhältnisse, wie $CdO : CdSO^4$, $Cd : O$, $Cd : S$ u. s. w. vor. Er wünscht, dass womöglich alle Atomgewichte so unabhängig von anderen Werten bestimmt werden. *W. O.*

---

46. Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren von A. Crum Brown und J. Walker (L. A. **201**, 107—128. 1891). Über das Prinzip des Verfahrens ist schon (**6**, 190) berichtet worden. Die Abhandlung giebt neben den Einzelheiten der Methode Messungen der Dissociationskonstanten der erhaltenen Säuren. Die Werte sind

Adiginsäure	0·00365
Korksäure	0·00296
Sebacinsäure	0·00276.

Der Referent hatte früher 0·00371, 0·00258 und 0·00234 gefunden. Da die Verfasser ihre Messungen mehrfach kontroliert haben, so ist den für Korksäure

und Sebacinsäure von ihnen gefundenen abweichenden Werten eine grössere Sicherheit zuzuschreiben, als den älteren des Referenten. *W. O.*

---

47. **Über die Anwendung der Dispersion zur Unterscheidung von Allylbenzolderivaten von solchen des Propenylbenzols** von R. Nasini (Rendic. Lincei **6**, 299—301. 1890). Der Verfasser weist auf die Ergebnisse hin, welche Eykman (**6**, 91) in Bezug auf die Refraktion und Dispersion der genannten Körper erhalten hat und erinnert daran, dass schon Gladstone den Satz ausgesprochen hat, dass Kohlenstoff dann die grösste Refraktion zeigt, wenn er gleichzeitig an vier andere Kohlenstoffatome mit grossem Refraktionsvermögen (wegen Doppelbindung und dergleichen) gebunden ist. Der Verfasser hat dann (Rendic. Lincei **1**, 1885) betont, dass diejenigen Verbindungen, welche doppelt gebundenen Kohlenstoff unmittelbar an Phenyl gebunden enthalten, grössere Werte zeigen, als solche, bei denen der doppelt gebundene Kohlenstoff durch ein anderes Atom (gesättigter Kohlenstoff oder Sauerstoff) vom Phenyl getrennt ist. Dieser Satz, welcher von Brühl bemängelt wurde, werde durch die Arbeit von Eykman bestens bestätigt

Gleichzeitig betont der Verfasser seine Priorität bezüglich der Diskussion der Dispersionsformeln. *W. O.*

---

48. **Über einen besonderen Fall der Refraktion organischer Stoffe** von R. Nasini und T. Costa (Rendic. Lincei **6**, 259—263. 1890). Wenn Äthylsulfid und Jodäthyl zu Triäthylsulfinjodür zusammentreten, so geht das Molekularvolum von 188·4 der Bestandteile auf 157·5 des krystallisierten Jodürs herunter. Die Verfasser stellten nun alkoholische Lösungen einerseits des Jodürs, andererseits seiner Bestandteile her. Die Messung der Refraktionswerte dieser Lösungen ergab

	Gehalt in 100 ccm	Dichte	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
Jodür	5·0585	0·81761	0·45079	0·27568
Gemenge	5·0585	0·81076	0·44926	0·27509

Somit hat das Jodür ein stärkeres Refraktionsvermögen, als das gleich zusammengesetzte Gemenge seiner Bestandteile, und die Verfasser vermuten, dass dieser Unterschied durch den Übergang des Schwefels aus dem zweiwertigen Zustande in den vierwertigen bedingt sei. *W. O.*

---

49. **Über das Refraktionsvermögen einiger Abkömmlinge des Triäthylsulfins** von R. Nasini und T. Costa (Rendic. Lincei **6**, 284—291. 1890). Im Anschluss an die vorstehend referierte Untersuchung haben die Verfasser die Molekularrefraktion einiger Triäthylsulfinverbindungen in Lösungen untersucht. Sie fanden für den Strahl α des Wasserstoffs

	n^2-Formel	n-Formel
Triäthylsulfinjodür in Wasser	55·03 — 54·46	93·05 — 92·30
„ in Alkohol	59·38 — 57·34	96·16 — 95·08
„ in Essigsäure	55·13 — 55·00	95·27 — 95·15
Triäthylsulfinchlorür in Wasser	45·57	76·66*
Triäthylsulfinhydroxyd in Wasser	40·85 — 40·73	68·96 — 68·71

Die Konzentration war folgeweise 3·5 — 27·5, 4·7 — 6·8, 3·6 — 3·97, 3·6,

2·5 – 7·4 Prozent. Bemerkenswert ist die starke Abweichung der wässerigen Lösungen von denen im Alkohol und Essigsäure, welche sich namentlich deutlich bei den Werten nach der n-Formel zeigt. Auf die elektrolytische Dissociation, welche nach der Meinung des Referenten diesen Unterschied zu erklären geeignet ist (vgl. Le Blanc 4, 553), haben die Verfasser keine Rücksicht genommen.

W. O.

---

50. Über die Anwendung einiger von Professor Ketteler vorgeschlagener Formeln auf die optische Chemie von R. Nasini (Rendic. Lincei **6**, Nr. 11. 324—331. 1890). Aus der Formel von Ketteler $(n^2-1)(v-\beta)=M$, wo β als der von der ponderablen Substanz der Molekeln eingenommene Raum aufgefasst wird, folgt, wenn man sie auf zwei Zustände desselben Stoffes anwendet, durch Elimination von M aus den Gleichungen $(n_1^2-1)(v_1-\beta)=M$ und $(n_2^2-1)(v_2-\beta)=M$

$$\beta=\frac{(n_1^2-1)\,v_1-(n_2^2-1)\,v_2}{n_1^2-n_2^2}$$

Geht man andererseits von der modifizierten Lorentzschen Formel $\left(\frac{n^2-1}{n^2+x}\right)v=c$ aus, wendet sie auf zwei Zustände an und eliminiert x (welches demgemäss auch den ursprünglichen Wert 2 haben könnte), so folgt der identische Ausdruck

$$c=\frac{(n_1^2-1)\,v_1-(n_2^2-1)\,v_2}{n_1^2-n_2^2}$$

Es kann also die Lorentzsche Refraktionskonstante als „wahres Molekularvolum" aufgefasst werden (vgl. Guye **6**, 371).

Ferner hat der Verfasser die von ihm und Bornheimer früher innerhalb weiter Temperaturgrenzen untersuchte Änderung des Brechungskoeffizienten mit der Temperatur zur Prüfung mehrerer Dispersionsformeln verwertet. In der vorliegenden Notiz ist das ausführliche Zahlenmaterial hierzu nicht gegeben; es wird angeführt, dass ziemlich konstante Werte sowohl mit der Formel von Gladstone $\frac{n_1-n_2}{d}$ wie mit der von Ketteler $\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2-1}$ (wo beide Brechungskoeffizienten sich auf zwei verschiedene Wellenlängen beziehen) erhalten werden. Indessen sind die Zahlenwerte sehr verschieden. Ferner hat der Verfasser die Grössen β der Formel von Ketteler und x der modifizierten Lorentzschen Formel berechnet. Für erstere kommt er zu dem Ergebnis, dass sie sich aus den vorhandenen Messungen in einem solchen Masse veränderlich ergiebt (wobei kleine Messungsfehler einen sehr erheblichen Einfluss haben), dass von ihrer Verwendung in der „optischen Chemie" zur Zeit ganz abgesehen werden muss. Der Verfasser will damit keinen Vorwurf gegen die „bellissima teoria" von Ketteler gemacht haben. *W. O.*

---

51. Ein Apparat für Dampfdichtebestimmungen von J. A. Harker (Ch. News **62**, 180. 1890). Eine Anordnung des Apparates von V. Meyer, bei welchen statt des Dampfbades ein Luftbad nach L. Meyer benutzt wird, und das Ganze an einem starken Statif transportabel aufgebaut ist. *W. O.*

---

52. Die Wirkung des Lichts auf die Diazoverbindungen von Primulin und Dehydrothiotoluidin von Green, Cross und Bevan (Ch. N. **62**, 240. 1890). Das Produkt, welches beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel und nochmaliges

Sulfurieren gebildet wird (Primulin), hat die Eigenschaft, Baumwolle ohne Beize gelb zu färben. Der Farbstoff lässt sich auf der Faser durch salpetrige Säure diazotieren und dann in gewohnter Weise mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen kombinieren.

In dem Zustande als Diazoverbindung ist das Primulin lichtempfindlich und geht unter der Lichtwirkung in einen Stoff über, der keine Azofarbstoffe mehr liefert. Die Wirkung erfolgt in einer halben Minute im Sonnenlicht und in einer halben Stunde bei bewölktem Himmel an einem dunklen Tage. Das belichtete Objekt kann durch alkalische Lösungen von Phenolen und Aminen entwickelt werden; so giebt β-Naphtol rot, β-Naphtoldisulfonsäure rotbraun, Phenol gelb, Resorcin orange, Phenylendiamin braun, α Naphtylamin violett.

Ähnliche Ergebnisse lassen sich mit Dehydrothiotoluidin erhalten, wobei der Grund farblos bleibt, und nicht gelb wird, wie beim Primulin. *W. O.*

Bücherschau.

Physikalisches Praktikum mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von E. Wiedemann und H. Ebert. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1890. XXIII und 469 Seiten. Preis: ℳ 9. —.

Nach Ausweis der Vorrede ist das Buch hauptsächlich für Anfänger und insbesondere für Studierende der Chemie bestimmt, und es ist daher von elementarerer Tendenz, als die vorhandenen Werke, insbesondere das von Kohlrausch. Wenn man diesen Gesichtspunkt festhält, so erweist es sich in der That als ein sehr zweckentsprechendes Hilfsmittel zur Ergänzung der gebräuchlichen Vorlesungen, indem es den messenden Teil der Physik, der in der Vorlesung naturgemäss zu kurz kommt, dem Schüler genauer zur Anschauung bringt.

Nach einer Einleitung über das Ziehen von Mittelwerten werden die Messeinheiten, die Anwendung des Nonius und die gebräuchlichsten Messhilfsmittel besprochen. Es folgt dann eine reiche Auswahl von Messungs- und Beobachtungsaufgaben. Für die physikalische Chemie sind von besonderem Interesse die Kapitel über Gas- und Dampfdichte, innere Reibung, Schmelzpunkt, Dampfdruck und Siedepunkt, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von Lösungen, Lösungs-, Neutralisations- und Hydratationswärme, Bestimmung der Brechungskoeffizienten, Spektralanalyse, Drehung der Polarisationsebene, Leitfähigkeit der Elektrolyte u. s. w.

Überall finden sich die erforderlichen Geräte und Materialien angegeben, die Apparate, unter denen manche neu konstruierte sich befinden, sind meist durch Figuren veranschaulicht, die Berechnung der Ergebnisse ist an Beispielen durchgeführt, und die theoretischen Ergebnisse, welche in den einzelnen Gebieten erhalten worden sind, sind kurz erörtert. So zeigt sich das Buch als das Ergebnis einer sorgfältigen Unterrichtsthätigkeit und wird, wo es eingeführt ist, dem Lehrenden eine grosse Menge Zeit und Mühe sparen und dem Lernenden eine nützliche Hilfe sein.

Etwas mehr Gewicht hätte der Referent gern auf die Erörterung des Genauigkeitsgrads der erhaltenen Ergebnisse gelegt gesehen. Wenn auch unzweifelhaft in einem derartigen Anfängerpraktikum keine sehr genauen Messungen erzielt

werden sollen, so scheint es doch pädagogisch von äusserster Wichtigkeit, den Lernenden beständig auf den Genauigkeitsgrad seiner Beobachtungen aufmerksam zu machen. Leiden doch gerade die Chemiker häufiger als man glauben sollte an bedenklicher Unklarheit z. B. darüber, auf wieviel Stellen sie ihre Analysen ausrechnen sollen. *W. O.*

Das Intensitäts-Gesetz und die Gleichartigkeit der analytischen Formen in der Lehre von der Energie. Eine elementare Einführung in die Energetik von B. Wronsky, Frankfurt a. O., Harnecker & Co. 1888. 24 Seiten. Preis: ℳ 0.80.

Anknüpfend an die von G. Helm (Lehre von der Energie, Leipzig 1887) ausgesprochene Zerlegbarkeit aller Energieformen in einen Intensitäts- und einen Quantitätsfaktor, und dessen Satz, dass die Energie in Ruhe bleibt, wenn ihre Intensität in den verschiedenen Teilen des Systems den gleichen Wert hat[1]), zeigt der Verfasser, dass bei den verschiedenen Energieformen unter bestimmten Voraussetzungen überall die gleichen einfachen Formeln Geltung haben, welche diese Faktoren unter einander und mit der Energiegrösse verknüpfen. Da dies Ergebnis in hohem Masse aufklärend bei der Betrachtung der Energiebeziehungen zu wirken vermag, so ist das Schriftchen als fördernd sehr zu empfehlen. Bemerkt sei noch, dass die sonst allgemeinen Formeln bei der Wärme bestimmte Abweichungen zeigen, die eine genauere Untersuchung verdienen.

Ferner betont der Verfasser, dass der zweite Faktor, die Quantitätsgrösse, bei der gegenseitigen Beeinflussung der Teile eines Systems seinen numerischen Wert nicht zu ändern pflegt. Auch hier bilden die Wärmeerscheinungen eine charakteristische Ausnahme. *W. O.*

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker von Dr. Carl Schaedler, Berlin, Friedländer & Sohn, 1891. VI und 162 Seiten. Preis: ℳ 3.—.

Das vorliegende Büchlein entspricht unzweifelhaft einem vorhandenen Bedürfnis und kann deshalb willkommen geheissen werden. Es enthält Daten über Ort und Zeit der Geburt und eventuell des Todes einer beträchtlichen Anzahl Fachgenossen, sowie Notizen über ihre Stellungen und Arbeiten. Der Kürze wegen sind Titel und dergleichen fortgelassen worden (nur Seite 32 hat sich ein Geheimer Hofrat eingeschlichen), und die wissenschaftlichen Angaben auf die kürzeste Form gebracht. Letztere sind, wie nicht verhehlt werden kann, die schwächste Seite des Werkchens; auch ist eine grosse Zahl von Druckfehlern stehen geblieben.
W. O.

Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate. Ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der anorganischen Chemie von Dr. Hugo Erdmann, Frankfurt a. M. Verlag von H. Bechhold, 1891. VIII und 71 Seiten. Preis geb.: ℳ 2.50.

Die älteren Fachgenossen, welche in den Anfängen ihrer präparativen Studien oft mit Nutzen den seligen Wittstein zu konsultieren pflegten, werden es nicht allein sein, die das Wiedererstehen jenes so überaus hilfreichen und zuverlässigen

---

[1]) Wesentliche Anteile an der Entdeckung dieses wichtigen Satzes wird man Willard Gibbs zubilligen müssen.

chemischen Kochbuches dringend gewünscht haben. Je mehr von Jahr zu Jahr die Zahl der Lernenden im Verhältnis zu der der Lehrenden im Laboratorium anwächst, um so wichtiger werden Hilfsmittel, die es diesen ersparen, das, was jeder wissen muss, auch jedem einzeln zu sagen. Daher ist es einigermassen wunderbar, dass bisher ein Buch, wie das vorliegende, welches die Herstellung der wichtigsten anorganischen Präparate kurz und sachgemäss schildert, so dass jeder darnach arbeiten kann, nicht schon zu Dutzenden auf dem litterarischen Markt zu finden sind; in der That aber ist das vorliegende für unsere Zeit das erste seiner Art.

Die Durchsicht des Inhaltes lässt überall erkennen, dass das Werkchen nicht nur am Schreibtisch zusammengestellt, sondern das Ergebnis einer ausgedehnten Unterrichtsthätigkeit ist, wie denn auch nach Ausweis der Vorrede die Erfahrungen Professor Volhards dem Buche in ausgiebigem Masse zu gute gekommen sind. Demgemäss kann es als durchaus zweckentsprechend bezeichnet und zu fleissigem Gebrauch empfohlen werden. *W. O*

Kalorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie von Dr. G. Krüss und Dr. H. Krüss, Hamburg und Leipzig. Verlag von L. Voss, 1891. VIII und 291 Seiten. Preis: ℳ 8.—.

Die Vereinigung der beiden Herausgeber des handlichen Bändchens, von denen einer der Wissenschaft, der andere der Technik angehört, hat sich als eine glückliche erwiesen, denn es ist durch dieselbe ein Werk entstanden, dem bei genügender Berücksichtigung der wissenschaftlichen Seite des Gegenstandes vor allen das Prädikat eines praktischen Buches zukommt. Dasselbe bringt zunächst eine Beschreibung und Gebrauchsanweisung der bekannten Kalorimeter, sowie eines neuen Polarisationskalorimeters nebst einer Reihe von Anwendungsbeispielen, und geht alsdann auf die eigentliche Spektrokalorimetrie über. Auch hier werden die gebräuchlichsten Apparate beschrieben, wobei gleichfalls ein neuer Apparat, ein neues Rauchglaskeil-Spektrokalorimeter vorgeführt wird. Besondere Aufmerksamkeit wird den nach der Vierordtschen Methode mit dem verstellbaren Doppelspalt eingerichteten Apparaten, speziell dem Krüssschen Universalspektralapparat gewidmet. Letzterer kann, beiläufig bemerkt, durch Anwendung des von Hüfner eingeführten Albrechtschen Rhombus erheblich verbessert werden, desgleichen würde sich ein Okular mit Cylinderlinse empfehlen.

Auch für diese Apparate werden zahlreiche Beispiele der Anwendung gegeben. Ein Anhang, die Lichtverluste durch Reflexion und Absorption in den Apparaten, den Einfluss der Temperatur auf deren Konstanten entsprechend, sowie einige Zahlentabellen machen den Beschluss.

Das Buch hat für die physikalisch-chemische Forschung, welche seit Gladstone die Verhältnisse der Lichtabsorption als wertvolles Hilfsmittel gedient hat, einen besonderen Wert und kann als brauchbares und bequemes Hilfsmittel den Fachgenossen aufrichtig empfohlen werden. *W. O.*

Berichtigung:

In der Figur zur Notiz Boltzmanns (7, 88) ist aus Versehen innerhalb jeder der (nicht notwendig kreisförmigen) kleinen Kurven der Punkt weggeblieben.

Die Konstanz der Dissociationsspannung.

Von

Berichtigung.

In dem Bücher-Referat auf Seite 240 ist überall „Kolorimetrie" anstatt Kalorimetrie zu lesen.

zu bleiben, die Untersuchungen Lescoeurs haben für verschiedene Temperaturen aufs klarste bewiesen, dass die Spannung von $CuSO_4$ mit 3 bis $5 H_2O$ erheblich grösser ist, als die von $CuSO_4$ mit 1 bis $3 H_2O$, und diese wieder grösser als das Salz mit weniger als $1 H_2O$.

Kann man somit unmöglich behaupten, dass die Dissociationsspannung vollständig unabhängig vom Zersetzungszustande sei, so bleibt immer noch die Frage offen, ob Froweins[1]) Vermutung begründet ist, dass *n. l.* die Spannung ausser einer sprungweisen Änderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme bei jedem Verlust von Krystallwasser erfährt. Die Lösung dieser Frage hatte ich mir zur Aufgabe gestellt.

Hieraus folgt, dass ich denjenigen Fällen, in welchen sich eine ansehnliche Verschiedenheit in den Dissociationsspannungen zeigt, keine

[1]) P. C. F. Frowein, Diss. Amsterdam 1887.

chemischen Kochbuches dringend gewünscht haben. Je mehr von Jahr zu Jahr die Zahl der Lernenden im Verhältnis zu der der Lehrenden im Laboratorium anwächst, um so wichtiger werden Hilfsmittel, die es diesen ersparen, das, was jeder wissen muss, auch jedem einzeln zu sagen. Daher ist es einigermassen wunderbar, dass bisher ein Buch, wie das vorliegende, welches die Herstellung der wichtigsten anorganischen Präparate kurz und sachgemäss schildert, so dass jeder darnach arbeiten kann, nicht schon zu Dutzenden auf dem litterarischen Markt zu finden sind; in der That aber ist das vorliegende für unsere Zeit das erste seiner Art.

Die Durchsicht des Inhaltes lässt überall erkennen, dass das Werkchen nicht

Universalspektralapparat gewidmet. Letzterer kann, beiläufig bemerkt, durch Anwendung des von Hüfner eingeführten Albrechtschen Rhombus erheblich verbessert werden, desgleichen würde sich ein Okular mit Cylinderlinse empfehlen.

Auch für diese Apparate werden zahlreiche Beispiele der Anwendung gegeben. Ein Anhang, die Lichtverluste durch Reflexion und Absorption in den Apparaten, den Einfluss der Temperatur auf deren Konstanten entsprechend, sowie einige Zahlentabellen machen den Beschluss.

Das Buch hat für die physikalisch-chemische Forschung, welche seit Gladstone die Verhältnisse der Lichtabsorption als wertvolles Hilfsmittel gedient hat, einen besonderen Wert und kann als brauchbares und bequemes Hilfsmittel den Fachgenossen aufrichtig empfohlen werden. *W. O.*

Berichtigung:

In der Figur zur Notiz Boltzmanns (7, 88) ist aus Versehen innerhalb jeder der (nicht notwendig kreisförmigen) kleinen Kurven der Punkt weggeblieben.

Die Konstanz der Dissociationsspannung.

Von

J. L. Andreae.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Ein paar Worte mögen hier vorangehen, um die Auffassung des Wortes „Zersetzungszustand“ zu kennzeichnen.

Ich verstehe darunter den Zersetzungsgrad, also beispielsweise bei der Dissociation eines krystallwasserhaltigen Salzes, die Menge des bereits verdampften Wassers oder, was man als das Supplement dieser Menge bezeichnen könnte, den Wassergehalt dieses Salzes.

Vom gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft aus wird man schwer behaupten können, dass die Dissociationsspannung völlig unabhängig ist vom Wassergehalt. Denn dann muss man annehmen, dass die Spannung von Kupfersulfat, $CuSO_4, 5H_2O$, wenn dem Salz nur ein Partikelchen Wasser fehlt, dieselbe ist, wie die des fast wasserfreien Salzes.

Dieses ist offenbar nicht der Fall, denn, um beim obigen Beispiele zu bleiben, die Untersuchungen Lescoeurs haben für verschiedene Temperaturen aufs klarste bewiesen, dass die Spannung von $CuSO_4$ mit 3 bis $5H_2O$ erheblich grösser ist, als die von $CuSO_4$ mit 1 bis $3H_2O$, und diese wieder grösser als das Salz mit weniger als $1H_2O$.

Kann man somit unmöglich behaupten, dass die Dissociationsspannung vollständig unabhängig vom Zersetzungszustande sei, so bleibt immer noch die Frage offen, ob Froweins[1]) Vermutung begründet ist, dass *n. l.* die Spannung ausser einer sprungweisen Änderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme bei jedem Verlust von Krystallwasser erfährt. Die Lösung dieser Frage hatte ich mir zur Aufgabe gestellt.

Hieraus folgt, dass ich denjenigen Fällen, in welchen sich eine ansehnliche Verschiedenheit in den Dissociationsspannungen zeigt, keine

---

[1]) P. C. F. Frowein, Diss. Amsterdam 1887.

besondere Aufmerksamkeit schenkte, vielmehr den Schwerpunkt in die Entscheidung der Frage verlegte, ob in jenen zahlreichen Fällen, in welchen der Unterschied der Dissociationsspannung bei zwei Partieen desselben Salzes, welche sich in verschiedenem Zersetzungszustand befinden, ein sehr geringer ist, dieser Unterschied wirklich null ist oder nicht.

Wenn auch die Untersuchungen von Lescoeur seine Leser zur Ansicht leiten, dass die betreffende Abhängigkeit diskontinuierlich ist, so sind doch seine Beobachtungen nicht genau genug, um die Frage mit voller Sicherheit zu entscheiden, da dieselbe Spannungen von einigen Millimetern Quecksilber Unterschied einander gleich setzt.

Bei der Beantwortung der Frage schien es mir vor allem wünschenswert, die Untersuchung nach einer anderen Methode, als der von den bisherigen Forschern gebrauchten, durchzuführen.

Ich habe diese Methode die dynamische genannt, gegenüber der gewöhnlichen, bei der die Spannungen durch eine Säule Quecksilber oder Öl gemessen werden. Indessen wird in der Folge ersichtlich sein, dass ich auch viele Beobachtungen nach letzterer Methode angestellt habe.

Meine Beobachtungen betreffen die Dissociation einiger Salze, welche mit Wasser krystallisieren, nämlich Chlorstrontium, Kupfersulfat und Natriumkarbonat, somit drei Salztypen, ein Chlorid, ein Sulfat und Karbonat.

Es handelt sich hier um eine prinzipielle Frage: was für diese Stoffe gefunden wird, dürfte für alle Fälle von Dissociation, bei der ein gasförmiger Bestandteil entwickelt wird, als gültig erachtet werden.

Methoden der Beobachtungen.

Bei der ersten Methode, die man als die statische bezeichnen kann, gebrauchte ich das von Dr. P. C. F. Frowein in einiger Hinsicht geänderte Modell von Dr. G. J. W. Bremer, welches ersterer bei seiner Untersuchung über die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze in Anwendung brachte.[1])

An den beiden Schenkeln einer *U*-Röhre *abc* Fig. 1 von höchstens 300 mm Länge[2]) und ungefähr 5 mm Durchmesser, welche zwei kugelförmige Erweiterungen *A* und *B* trug, wurde mit einem Diamant eine genaue Teilung in Millimeter angebracht. Die beiden Seitenstücke

[1]) P. C. F. Frowein, Diss. Amsterdam 1887.

[2]) In den meisten Fällen konnten die Tensimeter kürzer sein.

fP' und *dP* wurden hierauf an die Erweiterungen (*A* und *B*) angeschmolzen; in der Figur sind sie rechts und links gezeichnet, befanden sich aber in Wirklichkeit hinter der Fläche *abc*. Mittelst eines in eine Kapillare ausgezogenen und bei *e* eingeführten Trichters wurde die *U*-Röhre *abc* halb mit Öl gefüllt, die Kugel *P* mit etwas wasserhaltigem Salz, und die Kugel *P'* mit demselben Salz aber von anderem Wassergehalte beschickt.

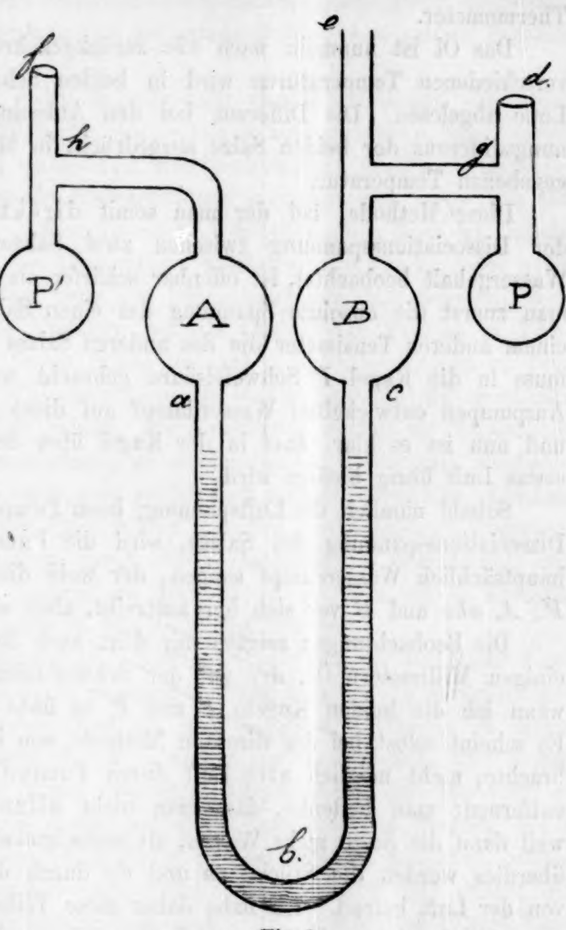


Fig. 1.

Nach Ausziehen und Zuschmelzen der Öffnungen bei *f* und *d* wird *e* an die Quecksilberpumpe angeschmolzen und die Luft aus dem Apparate entfernt; dazu wird derselbe in horizontaler Lage an die Pumpe befestigt, so dass das Öl sich in den beiden Erweiterungen *A* und *B* ansammelt und die Pumpe sowohl mit dem Salz in *P* als auch in *P'* in freier Kommunikation steht. Sowie die Luft im Tensimeter auf einige Millimeter verdünnt ist, geben beide Salze reichlich Wasserdampf von sich, welcher, die Luft vor sich hertreibend, das Evakuieren begünstigt.

Man sieht denn auch nach einiger Zeit, wie sich Wasserdampf auf der Aussenfläche der beiden Kugeln *P* und *P'* verdichtet, ein Beweis, dass ihre Temperatur infolge der Zersetzung sinkt.

Nach ungefähr einer Viertelstunde wird das Tensimeter bei *e* von

der Pumpe abgeschmolzen und in ein hohes Wasserbad gestellt. Dasselbe hatte zwei gläserne Seitenwände und enthielt einen Thermoregulator, sowie ein mit einem Normalthermometer von Kew verglichenes Thermometer.

Das Öl ist nunmehr nach *abc* zurückgekehrt und sein Stand bei verschiedenen Temperaturen wird in beiden Schenkeln mittelst einer Lupe abgelesen. Die Differenz bei den Ablesungen giebt die Spannungsdifferenz der beiden Salze ausgedrückt in Millimetern Öl von der gegebenen Temperatur.

Diese Methode, bei der man somit direkt den Unterschied in der Dissociationsspannung zwischen zwei Salzen von verschiedenem Wassergehalt beobachtet, ist offenbar schärfer als diejenige, bei welcher man zuerst die absolute Spannung des einen Salzes und hernach mit einem anderen Tensimeter die des anderen Salzes bestimmt; denn dann muss in die Kugel *P* Schwefelsäure gebracht werden, um den beim Auspumpen entwickelten Wasserdampf auf diese Seite zu absorbieren, und nun ist es klar, dass in der Kugel über der Schwefelsäure stets etwas Luft übrig bleiben wird.

Sobald nämlich die Luftspannung beim Pumpen kleiner ist als die Dissociationsspannung des Salzes, wird die Pumpe aus dem Apparat hauptsächlich Wasserdampf saugen, der wohl die Luft aus den Teilen *P'*, *A*, *abc* und *B* vor sich her austreibt, aber nicht aus *Pd*.

Die Beobachtungen zeigten mir denn auch immer einen Druck von einigen Millimetern Öl, der auf der Schwefelsäure-Seite zurückbleibt, wenn ich die beiden Kugeln *P* und *P'* in feste Kohlensäure tauchte. Es scheint selbst bei der direkten Methode, wie ich sie in Anwendung brachte, nicht möglich alle Luft durch Pumpen aus dem Apparat zu entfernen; man bedenke, dass man nicht allzu lange pumpen darf, weil dann die Salze mehr Wasser, als wünschenswert ist, verlieren, und überdies werden die Stücke *fh* und *dg* durch den Dampfstrom nicht von der Luft befreit. Ich habe daher diese Teile so klein als möglich gemacht. In einigen Fällen, wo ich über grössere Mengen fester Kohlensäure verfügte, habe ich dieselbe angewandt, um einen Überdruck von Luft auf einer der Seiten des Tensimeters zu konstatieren; dessen Betrag ist am Anfang der Tabellen angegeben und bei Berechnung der Dampfspannungsdifferenz in Betracht gezogen.

Glücklicherweise kann man in den Fällen, in welchen es auf die äusserste Genauigkeit ankommt, die störende Einwirkung der Luft fast vollständig neutralisieren. Es wird sich nämlich später ergeben, dass dies die Fälle sind, in denen beide Salze dieselbe Spannung besitzen,

und da kann man einfach den Apparat nach der Evakuierung einige Tage in horizontaler Lage sich selbst überlassen, so dass das Öl in die beiden Erweiterungen *A* und *B* fliesst und so zwischen den beiden Hälften des Tensimeters Kommunikation entsteht. Die ganze anwesende Luft hat dann Gelegenheit sich gleichmässig über den ganzen Apparat zu verteilen.

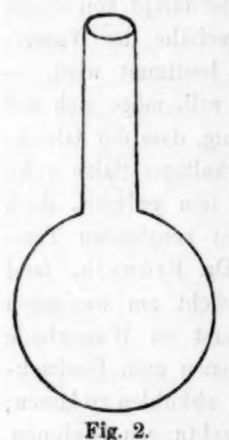
Man hat hierbei nicht zu befürchten, dass Wasserdampf von einem Salz auf das andere übergehe, weil, wenn es auch geschähe, der Wassergehalt der Salze erst nach den Beobachtungen bestimmt wird. — Wer nach dieser Methode Beobachtungen anstellen will, möge sich mit viel Geduld wappnen. Alle Autoren sind darüber einig, dass der Gleichgewichtszustand sich bei Dissociation krystallwasserhaltiger Salze sehr langsam einstellt. Man muss die Salze möglichst fein pulvern, doch auch dann dauert es Stunden, bis die Ölsäule bei konstanten Temperaturen zu einem festen Stand gelangt. Wie Dr. Frowein, fand auch ich, dass das Chlorstrontium in dieser Hinsicht am wenigsten Mühe bereitet. Es ist ratsam, die Tensimeter zuerst im Wasserbade auf die höchsten Temperaturen zu erwärmen, bei denen man Beobachtungen zu machen wünscht, und sie hernach langsam abkühlen zu lassen; man kann dann einige Tage später mit den Beobachtungen beginnen. Die Salzteilchen scheinen durch die vorangegangene Erwärmung und Abkühlung in einen Zustand zu geraten, in welchem sie in kürzerer Zeit mit ihrer Umgebung in Gleichgewicht kommen.

Dynamische Methode. Hält man vor sich in vertikaler Lage ein gefülltes Tensimeter, in welchem sich zwei Salze von verschiedener Dampfspannung befinden, und in dem somit die Ölsäule in einem Schenkel einen tieferen Stand einnimmt als im anderen, und bringt nun den Apparat in immer geneigtere Lagen gegen den Horizont, so sinkt die eine Ölsäule mehr und mehr, erreicht die Biegung bei *b* (Fig. 1) und eine Dampfblase steigt in den anderen Schenkel, schnell gefolgt von einer zweiten und dritten; offenbar wird der Dampf auf der anderen Seite vom Salz aufgenommen. Die Destillation dauert Tage, Wochen, ja Monate, kommt aber schliesslich zum Stillstand. — Das eine Salz giebt somit bis zu einer gewissen Grenze Wasser an das andere ab. Welches ist diese Grenze? Hört die Destillation erst dann auf, wenn beide Salze gleichen Wassergehalt besitzen? Dann ist die Dissociationsspannung kontinuierlich abhängig vom Wassergehalt d. h. vom Zersetzungszustand.

Ergiebt sich hingegen, dass der Übergang von Dampf von der einen nach der anderen Seite schon aufhört, wenn noch ein deutlicher

Unterschied in der Zusammensetzung beider Salze besteht, so ist die Dissociationsspannung diskontinuierlich vom Zersetzungsgrade abhängig.

Man sieht hier das Prinzip der zweiten Methode, die ich die dynamische nennen will; und die auf elegante und einfache Weise zur Beantwortung der gestellten Frage führt. Es ist klar, dass man bei ihrer Anwendung die Apparate sehr vereinfachen kann. Das Öl, welches doch noch ein kleines Hindernis für den Übergang des Wassers heissen mag, kann wegbleiben; auch ist es nicht notwendig den Apparat luftleer zu machen, und ebensowenig braucht die Temperatur konstant zu bleiben, wenn sie nur bei beiden Salzen eine gleiche Änderung erfährt.


Fig. 2.

Ich verwandte bei der dynamischen Methode einfach gläserne Kugeln Fig. 2 von ungefähr 25 cm^3 Inhalt, von denen jede ein Salz von bekanntem Wassergehalte erhielt. Nach erfolgter Wägung werden zwei mit den Stielen in die Enden einer gläsernen Röhre gesteckt, Fig. 3, und die bleibende kreisförmige Öffnung bei *a, a* mit Harz und Wachs verklebt; solch ein Kugelsystem wird in eine dunkle Schublade gelegt, so dass es plötzlichen Temperaturänderungen entzogen ist. Nach einiger Zeit wird nachgesehen, ob das Gewicht der Kugeln verändert ist. Hierzu wird mit einem schwach erwärmten Messer das Wachsgemisch weich gemacht, die Kugeln aus dem Rohr gezogen, sofort mit einem Stopfen geschlossen und hernach vom anklebenden Wachsgemisch sorgfältig gereinigt; der grösste Teil lässt sich mittelst eines Messers entfernen, die letzten Spuren durch Abreiben mit Alkohol. Nach erfolgter Wägung werden die beiden Kugeln wieder in die Röhre gesteckt, die Fugen mit dem Gemenge verklebt und das System wieder in der Lade aufbewahrt.

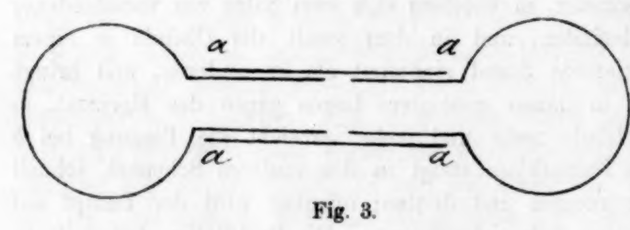


Fig. 3.

Bei dieser einfachen Methode kommt es darauf an, die beiden Salze vollkommen von der umgebenden feuchten Luft zu isolieren; eine Kautschukdichtung genügte mir auf die Dauer nicht, die Summe

der Gewichte der beiden Kugeln nahm zu, es war somit Wasserdampf aus der Umgebung aufgenommen. Hingegen ist hierfür das Wachsgemisch sehr geeignet; es lässt sich im geschmolzenen Zustand mit einem Pinsel anbringen, erstarrt schnell auf dem kalten Glase und schliesst vollständig. Dies ergiebt sich aus der Beobachtung, da der Gewichtsverlust der einen Kugel stets ebensoviel betrug als die Gewichtszunahme der zweiten.

Wünschte ich die dynamische Methode im Vakuum anzuwenden, so gebrauchte ich einen ähnlichen einfachen Apparat; nur war dann die Verbindungsröhre ein Tförmiges Stück, dessen Teil *bcd* Fig. 4 in

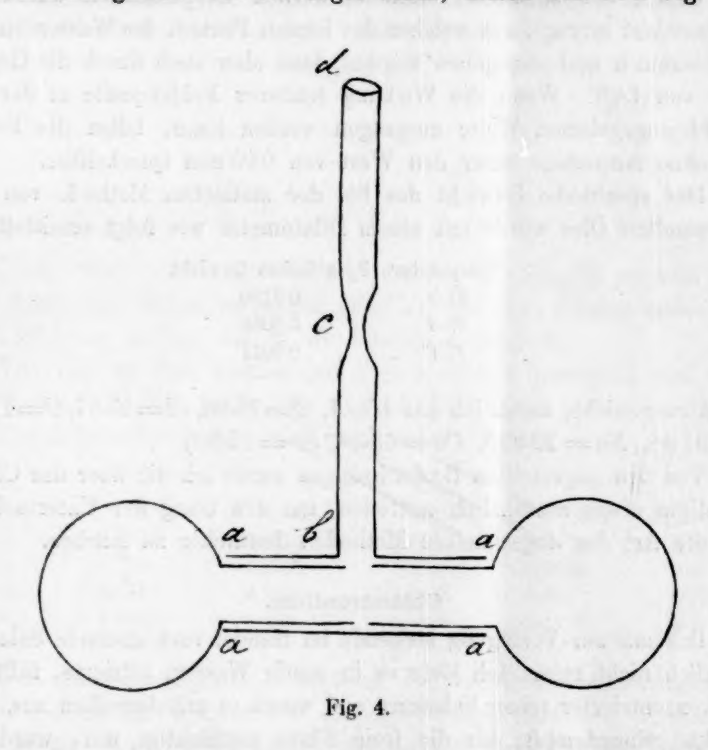


Fig. 4.

Verbindung mit der Luftpumpe gebracht wurde. Nach Evakuierung wurde der Apparat bei der Verengerung *c* abgeschmolzen und in der Schublade aufbewahrt.

Zur Beantwortung der gestellten Frage scheint mir von den beiden Methoden die dynamische den Vorzug zu verdienen.

Die statische Methode dürfte den Vorzug verdienen, wenn es auf die Kenntnis des absoluten Betrages der Dissociationsspannung ankommt,

die dynamische ist ihr aber an Genauigkeit überlegen, da diese proportional der Zeit und somit unbegrenzt ist.

Überdies kann man bei ihrer Anwendung von Salzen mit bekanntem Wassergehalt ausgehen, was bei der statischen, wegen des Wasserverlustes beim Evakuieren, unmöglich ist.

Was die Grösse der Fehler anbelangt, so will ich bemerken, dass die Wägungen bis auf $^1/_2$ mg gehen; wir mögen daher bei der dynamischen Methode Fehler bis zu 1 mg erwarten. Durch das öftere Öffnen und Reinigen der Kugeln steigen sie aber manchmal bis zu 2 mg. Die Fehler der statischen Methode werden hauptsächlich durch die Langsamkeit erzeugt, mit welcher die letzten Partien des Wasserdampfes aufgenommen und abgegeben werden, dann aber auch durch die Gegenwart von Luft. Wenn die Wirkung letzterer Fehlerquelle in der auf S. 244 angegebenen Weise umgangen werden kann, fallen die Fehler fast ohne Ausnahme unter den Wert von 0·05 mm Quecksilber.

Das spezifische Gewicht des bei der statischen Methode von mir angewandten Öles wurde mit einem Dilatometer wie folgt ermittelt:

Temperatur	Spezifisches Gewicht
21·9	0·9120
29·6	0·9058
37·1	0·9011

Als Atomgewichte nahm ich an: $H = 1$, $O = 15{\cdot}96$, $Cl = 35{\cdot}37$, $C = 11{\cdot}97$, $S = 31{\cdot}98$, $Na = 22{\cdot}995$, $Cu = 63{\cdot}18$, $Sr = 87{\cdot}3$.[1])

Von den angestellten Beobachtungen werde ich die über das Chlorstrontium etwas ausführlich mitteilen, um den Gang der Untersuchung und die Art der angewandten Methoden deutlicher zu machen.

Chlorstrontium.

Das mir zur Verfügung stehende im Handel vorkommende Salz war natürlich nicht rein. Ich löste es in wenig Wasser, filtrierte, fällte es mit konzentrierter reiner Salzsäure und wusch es mit derselben aus. Zur Trockne eingedampft, bis die freie Säure verflüchtigt war, wurde es wieder in wenig Wasser gelöst, mit 95prozentigem Alkohol gefällt und damit gewaschen, hierauf scharf getrocknet, bis aller Alkohol verflogen war, und zum Schlusse aus Wasser umkrystallisiert. Es schiesst dann in blendend weissen Krystallen mit 6 H_2O an, die rein sind, wenn man eine Spur Kieselsäure ausser Acht lässt. Salze mit geringerem Wassergehalte erhielt ich aus dem vorigen durch vorsichtige Erwärmung.

---

[1]) Lothar Meyer und Seubert, Atomgewichte. Seite 244.

Dynamische Methode. Den 7. Mai 1889 wurden vier mit Glastinte nummerierte Kugeln, wie sie in Figur 2 abgebildet sind, gewogen, mit feingepulvertem Salze von verschiedenem Wassergehalte versehen und wieder gewogen. Die Angaben habe ich in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, in der ersten Kolumne steht die Nummer der Kugel, in der zweiten das Gewicht P der leeren Kugel in Grammen (darin inbegriffen das Gewicht des Stopfens, mit dem die Kugel während der Wägung geschlossen wurde), in der dritten Kolumne das Gewicht P' von Kugel + Salz, in der vierten das Gewicht des Salzes $P'-P$, in der fünften die Anzahl Moleküle Wasser, welche mit einer Molekel Chlorstrontium verbunden war.

Tabelle I.

Nr.	P	P'	$P'-P$	H_2O
7	3·729	4·8825	1·1535	5·8
8	5·246	6·237	0·991	1·65
9	4·6695	6·145	1·4755	5·8
10	3·611	4·9215	1·3105	0·6

Unmittelbar nach der Wägung wurden die Kugeln je zwei und zwei durch eine Röhre verbunden (Fig. 2), mit dem Wachsgemisch von der Umgebung isoliert und in die Schublade gebracht.

Von Zeit zu Zeit wurden die Kugeln wieder gewogen, und zwar am 26. Mai, 13. Juli, 14. August und 15. Dezember.

Die Ergebnisse findet man in folgender Tabelle.

Tabelle II.

Nr.	P' 7. Mai	P' 26. Mai	P' 13. Juli	P' 14. Aug.	P' 15. Dez.
7	4·8825	4·8445	4·843	4·8435	4·843
8	6·237	6·2755	6·275	6·2755	6·2745
9	6·145	6·032	5·9535	5·955	5·954
10	4·9215	5·0345	5·1125	5·1135	5·112

Um eine anschauliche Übersicht der Gewichtsveränderungen zu geben, welche die Salze in den obigen Perioden seit dem 7. Mai erlitten hatten, habe ich dieselbe in der nachfolgenden Tabelle vereinigt. Das Zeichen $\Delta P'$ bedeutet die Gewichtsänderung, ein — eine Verminderung, ein + eine Vermehrung des Gewichts.

Tabelle III.

Nr.	$\Delta P'$ 26. Mai	$\Delta P'$ 13. Juli	$\Delta P'$ 14. Aug.	$\Delta P'$ 15. Dez.
7	— 38	— 39½	— 39	— 39½
8	+ 38½	+ 38	+ 38½	+ 37½
9	— 113	— 191½	— 190	— 191
10	+ 113	+ 191	+ 192	+ 190½

Man ersieht aus dieser Tabelle zunächst, dass das Wachsgemisch die Salze völlig von ihrer feuchten Umgebung isolierte, da die Gewichtszunahme der einen Kugel innerhalb der Beobachtungsfehler stets gleich ist dem Gewichtsverlust der anderen. In zweiter Linie weise ich auf die wichtige Thatsache hin, dass 1° die Kugel Nr. 7, mit $Sr Cl_2$, 5, 8 H_2O, vom 7. bis zum 26. Mai, also in 19 Tagen, 38 mg Wasser an das Salz mit 1·65 H_2O abgegeben hat und 2° hierauf in zweihundert Tagen nichts mehr abgab. Mag man aus dem sub 1 Angeführten folgern, dass die Dissociationsspannung von $Sr Cl_2$, 5, 8 H_2O grösser ist, als die von $Sr Cl_2$, 1·65 H_2O, wogegen wohl niemand Bedenken erheben wird, so muss man auch zugeben, dass aus dem sub 2 Mitgeteilten folgt, dass die Dissociationsspannungen der am 26. Mai entstandenen Salze gleich sind. Welches ist nun ihre Zusammensetzung? Die folgenden nach dem 15. Dezember sorgfältig durchgeführten Analysen gaben diese Antwort:

	Nr. 7	Nr. 8
Gewicht, Kugel und Salz	4·843	6·2745
nach Erhitzung	4·417	6·083
Kugel leer	3·726	5·244
Zusammensetzung des Salzes	$Sr Cl_2$, 5·42 H_2O	$Sr Cl_2$, 2·01 H_2O

Bedenkt man nun, dass ein Fehler von weniger als 1 mg in der Wasserbestimmung des Salzes in Nr. 8 genügt, um die zweite Dezimale in 2·01 H_2O zu treffen, so wird man nicht zögern, dem Salze die Zusammensetzung $Sr Cl_2$, 2 H_2O zu geben. Befindet sich also Strontiumchlorid mit weniger als 2 H_2O in einem geschlossenen Raume zusammen mit demselben Salze mit 5—6 H_2O, so nimmt es von diesem so lange H_2O auf, bis seine Zusammensetzung $Sr Cl_2$, 2 H_2O, aber nicht mehr. Das Resultat dieses Versuches ist daher: Die Dissociationsspannung von $Sr Cl_2$, 5·8 H_2O ist grösser als die von $Sr Cl_2$, 1·65 H_2O, aber die Spannung von $Sr Cl_2$, 5·42 H_2O ist gleich der von $Sr Cl_2$, 2 H_2O.

In der Folge werde ich solche aus den Versuchen gewonnene Ergebnisse kurz so ausdrücken:

$$\text{Spannung } Sr Cl_2, 5{\cdot}8\, H_2O > \text{Spannung } Sr Cl_2, 1{\cdot}65\, H_2O$$

$$\text{Spannung } Sr Cl_2, 5{\cdot}42\, H_2O = \text{Spannung } Sr Cl_2, 2\, H_2O.$$

Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit auf die Salze in 9 und 10 in Tabelle III; diese haben bis zum 26. Mai 113 mg, bis zum 13. Juli 191 mg aneinander abgegeben und hernach bis zum 15. Dezember, d. h. in hundertundfünfzig Tagen nichts mehr. Welches ist ihre Zusammensetzung geworden?

Die Analyse ergab:

	Nr. 9	Nr. 10
Gewicht von Kugel und Salz	5·954	5·112
nach Erhitzung	5·551	4·8325
Kugel leer	4·667	3·6085
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 4·01 H_2O	$SrCl_2$, 2·01 H_2O.

Für das letzte Salz wieder $SrCl_2, 2\,H_2O$ schreibend ist daher das Resultat des Versuches:

$$\text{Spannung } SrCl_2, 5{\cdot}8\,H_2O > \text{Spannung } SrCl_2, 0{\cdot}6\,H_2O$$

$$\text{Spannung } SrCl_2, 4{\cdot}01\,H_2O = \text{Spannung } SrCl_2, 2\,H_2O.$$

Es ergiebt sich somit, dass das Chlorstrontium mit 4—5·4 Mol. H_2O dieselbe Dissociationsspannung hat als das Salz mit $2\,H_2O$, und es ist daher sehr wahrscheinlich, wenn nicht gewiss, dass alle Arten Chlorstrontium, die weniger als 6 und mehr als 2 Mol. Wasser enthalten, dieselbe Dissociationsspannung zeigen und somit im geschlossenen Raume beisammen aneinander keinen Wasserdampf abgeben werden.

Die Richtigkeit dessen ergiebt sich aus folgenden Tabellen, in welchen die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie früher:

Tabelle IV. (7. Mai.)

Nr.	P	P'	$P'-P$	H_2O
1	3·707	4·673	0·966	5·8
2	4·1555	5·610	1·4545	5·0
3	4·055	5·5525	1·4975	5·8
4	4·858	6·180	1·322	3·4
5	3·4715	4·6435	1·172	5·8
6	4·3345	5·560	1·2255	2·6

Tabelle V.

Nr.	P' 7. Mai	P' 26. Mai	P' 13. Juli	$\Delta P'$ 26. Mai	$\Delta P'$ 13. Juli
1	4·673	4·673	4·672	0	— 1
2	5·610	5·610	5·609	0	— 1
3	5·5525	5·5525	5·551	0	— 1½
4	6·180	6·180	6·1795	0	— ½
5	4·6435	4·6435	4·6425	0	— 1
6	5·560	5·5605	5·5595	+ ½	— ½

Bis zum 26. Mai blieben daher die Gewichte unverändert, desgleichen bis zum 13. Juli, da der kleine Gewichtsverlust bei den Wägungsresultaten einem verschiedenen Zustand der Atmosphäre während der Wägung zugeschrieben werden kann. Von Wasserdampfaustausch ist somit keine Rede, obschon der Versuch sechsundsechzig Tage währte.

Hieraus folgt:

$$\text{Spannung } SrCl_2, 5{\cdot}8\, H_2O = \text{Spannung } SrCl_2, 5{\cdot}0\, H_2O$$
$$\text{„ } SrCl_2, 5{\cdot}8\, H_2O = \text{ „ } SrCl_2, 3{\cdot}4\, H_2O$$
$$\text{„ } SrCl_2, 5{\cdot}8\, H_2O = \text{ „ } SrCl_2, 2{\cdot}6\, H_2O.$$

In Verbindung mit den vorigen Ergebnissen können wir also sagen:

$$\text{Spannung } SrCl_2 (2 + a)\, H_2O = \text{Spannung } SrCl_2 (2 + b) H_2O \quad \text{(A)}$$

(worin a und b alle Werte zwischen 0 und 4 haben können), aber auch:

$$\text{Spannung } SrCl_2 (2 + a)\, H_2O > \text{Spannung } SrCl_2 (2 - c)\, H_2O \quad \text{(B)}$$

worin wieder a zwischen 0 und 4, c aber zwischen 0 und 2 liegt..

Die obigen Versuche setzen uns nicht in den Stand, einen Überblick über die Geschwindigkeit zu gewinnen, mit welcher der Wasserdampfaustausch unter den von mir angewandten Bedingungen stattfindet, da die Temperatur nicht konstant und die Zahl der Wägungen zu gering war, um den Lauf der Erscheinung zu verfolgen.

Deshalb habe ich mit den Kugeln Nr. 11 und Nr. 12 bei der konstanten Temperatur von 20° einige Beobachtungen angestellt und die Wägungen nach kürzeren Zwischenpausen wiederholt.

Nr. 11 enthielt 1·066 g $SrCl_2, 5{\cdot}9\, H_2O$. Nr. 12 1·1765 g $SrCl_2, 1{\cdot}0\, H_2O$ Die Ergebnisse waren:

Nr.	P' 13. Okt.	P' 17. Okt.	P' 20. Okt.	P' 2. Nov.	P' 18. Nov.	P' 24. Nov.
11	8·600	8·576	8·5615	8·5115	8·4775	8·4785
12	7·6145	7·6385	7·652	7·703	7·736	7·7365

Daraus folgt, dass die durchschnittliche Zu- oder Abnahme des Gewichtes pro Tag in Milligrammen beträgt:

13.—17. Okt.	17.—20. Okt.	20. Okt.—2. Nov.	2.—18. Nov.	18.—24. Nov.
6·0	4·8	3·9	2·1	0

Wie zu erwarten nimmt die Geschwindigkeit, mit der der Dampf übergeht, allmählich ab, um zum Schlusse null zu werden. Auf den ersten Blick ist man geneigt, die Geschwindigkeit für gering zu halten, da der Unterschied für einen Tag nur einige Milligramm beträgt. Man bedenke aber, dass kleine Gewichte von Dämpfen mit geringer Spannung grosse Volumina repräsentieren, und man wird leicht übersehen, dass in Wirklichkeit während der ersten 4 Tage, in denen die Gewichtsänderung 24 mg betrug, mehrere Liter Wasserdampf durch die Verbindungsröhre strömten.

Die Geschwindigkeit des Dampfüberganges ist übrigens eine Grösse, die von zu vielen, teilweise zufälligen Umständen abhängt, als dass ihre Untersuchung uns hier von Interesse erscheinen kann.

Von mehr Interesse ist die Frage, ob zwei Salze von verschiedenem

Wassergehalt, die bei einer gewissen Temperatur dieselbe Dissociationsspannung besitzen, diese Gleichheit auch bei einer anderen Temperatur bewahren werden. Dem Wesen der Sache nach ist hier die statische Methode geeigneter, um die Sache zu entscheiden, und wir wollen sie vornehmlich deshalb dazu verwenden. Indessen will ich auch einige nach der dynamischen Methode angestellte Beobachtungen mitteilen.

Die oben erwähnten Kugeln Nr. 11 und Nr. 12, welche vom 18. bis 24. November bei einer konstanten Temperatur von 20° nichts aneinander abgegeben hatten, wurden hierauf während 14 Tagen einer konstanten Temperatur von 30° ausgesetzt; die Gewichtsänderung betrug für Nr. 11 — ½ mg, für Nr. 12 + 1½ mg. Obgleich diese Gewichtsänderung Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden muss, so will ich hier doch bemerken, dass eine geringe Gewichtszunahme von Nr. 12 zu erwarten ist, auch wenn die Salze bei 30° im Gleichgewicht sind.

Der ganze Apparat ist nämlich bei 30° mit Wasserdampf von ungefähr 12 mm[1]) Spannung gefüllt. Bei dem der Wägung vorangehenden Sinken der Temperatur wird natürlich der Wasserdampf hauptsächlich vom Salz mit dem geringsten Wassergehalt absorbiert werden. Je kleiner daher das Volumen der Kugeln im Verhältnis zur Salzmenge ist, desto besser das Resultat. Bei höheren Temperaturen mit beträchtlich grösseren Spannungen darf dieser Umstand nicht aus dem Auge gelassen werden.

Die Analyse der Salze in Nr. 16 und 12 ergab:

	Nr. 11	Nr. 12
Gewicht von Kugel und Salz	8·478	7·738
nach Erhitzung	8·171	7·493
Kugel leer	7·5335	6·4345
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 4·24 H_2O	$SrCl_2$, 2·03 H_2O

Die bisher mitgeteilten Versuche gingen alle in einem mit Luft gefüllten Raume vor sich (Fig. 3).

Die zwei folgenden Versuche geschahen mit dem Apparat in Fig. 4, also im Vakuum. Dies hat den Vorteil, dass sich das Gleichgewicht zwischen zwei Salzen mit verschiedenem Wassergehalt schneller einstellt, aber den Nachteil, dass man nach Öffnen des Apparates denselben nicht aufs neue luftleer pumpen kann, weil in diesem Fall beide Salze Wasser abgeben. Man ist somit in Unsicherheit über die zur Erreichung des Gleichgewichts notwendige Zeit, aber man kann

[1]) Siehe unten.

nach Öffnung des Apparates und Wägung der Kugeln dieselben wie in Fig. 2 miteinander verbinden und abwarten, ob wirklich kein weiterer Austausch von Wasserdampf eintritt.

Beim folgenden Versuche, wobei die Kugeln vom 15. September bis zum 19. Oktober luftleer und vom 19. Oktober bis zum 19. Januar 1890 wie in Fig. 2 verbunden waren, ergab sich:

Nr.	P	P' 15. Sept.	H_2O	P' 19 Okt.	P' 6. Jan.	$\Delta P'$ 19. Okt.	$\Delta P'$ 6. Jan.
13	7·259	10·7695	6·28	10·398	10·398	$-371^1/_2$	$-371^1/_2$
14	6·6855	8·1755	0·00	8·5155	8·5145	$+340$	$+339$[1]

Die Analyse des Inhalts der beiden Kugeln nach dem 6. Januar ergab:

	Nr. 13	Nr. 14
Gewicht, Kugel und Salz	10·398	8·5145
" nach Erhitzung	9·3045	8·174
" Kugel leer	7·2575	6·6845
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 4·69 H_2O	$SrCl_2$, 2·01 H_2O

Wie zu erwarten, gelten die Ergebnisse A und B auch für das Vakuum.

Die chemische Verbindung von $SrCl_2$ mit H_2O, deren Bestehen aus dem obigen folgt, ist ausser dem gewöhnlichen Salz $SrCl_2, 6\,H_2O$ noch $SrCl_2, 2\,H_2O$. Dazwischen fand ich keine anderen. Bestehen sie deshalb nicht? Ich darf dies nicht behaupten. Wer hätte bei seinen praktischen Studien nicht die Erfahrung gemacht, dass Verbindungen von Salzen mit Wasser oft unter den Händen entstehen und vergehen? Ihre Existenz ist häufig, wie die von Organismen, an enge Temperaturgrenzen gebunden. Nur dies kann ich mit Sicherheit behaupten, dass man zwischen Temperaturen von 10° bis 30° und mit festen Stoffen arbeitend keine anderen Hydrate, als die obigen antreffen wird.

Die folgenden Versuche mit Nr. 15 und 16 beweisen, dass unter meinen Versuchsbedingungen keine Verbindung von $SrCl_2$ mit $1\,H_2O$ besteht.

Nr.	P	P' 25. Sept.	H_2O	P' 25. Nov.	P' 6. Jan.	$\Delta P'$ 25. Nov.	$\Delta P'$ 6. Jan.
15	7·139	8·719	2·6	8·6365	8·637	$-82^1/_2$	-82
16	5·7995	11·1785	0·0	11·261	11·262	$+82^1/_2$	$+83^1/_2$

Diese Versuche wurden mit dem Apparat Fig. 3, also im Vakuum vorgenommen. Vom 25. September bis zum 25. November hat das Salz mit 2·6 H_2O $82^1/_2$ mg Wasser an das wasserfreie Salz abgegeben, hierauf aber in 40 Tagen nichts mehr, obgleich die Kugeln während der letzten 10 Tage einer konstanten Temperatur von 30° ausgesetzt waren. Die Analyse des Inhalts der Kugeln nach dem 6. Januar ergab:

[1]) Es sind also ungefähr 30 mg beim Pumpen verloren gegangen.

	Nr. 15	Nr. 16
Gewicht, Kugel und Salz	8·637	11·262
nach Erhitzung	8·359	11·178
Kugel leer	7·1385	5·800
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 2 H_2O	$SrCl_2$, 0·137 H_2O

Das Salz mit 2·6 H_2O gab somit an das wasserfreie Salz so lange Wasser ab, bis der Gehalt des ersteren genau 2 H_2O betrug, hernach nichts mehr, weder bei Zimmertemperatur noch bei 30°. Daher

Spannung $SrCl_2$, 2 H_2O = Spannung $SrCl_2$, 0·137 H_2O (C)

Da mithin nach (A) die Dissociationsspannung von $SrCl_2$ mit 2—6 H_2O der von $SrCl_2$, 2 H_2O gleich ist, und letztere nach (C) der von $SrCl_2$, 0·137 H_2O, könnte man geneigt sein, mit fälschlicher Anwendung eines bekannten Axioms der Mathematik, auch die Gleichheit der Spannungen des erst- und letztgenannten Salzes zu folgern.

Wie sich aber schon aus (B) ergiebt, ist dies keineswegs der Fall.

Man muss daher die Sache so auffassen: Lässt man in einem geschlossenen Raume $SrCl_2$, 6 H_2O bei konstanter Temperatur verdampfen, so entsteht ein Gemenge von $SrCl_2$, 6 H_2O und $SrCl_2$, 2 H_2O, dessen Spannung gleich ist der von $SrCl_2$, 6 H_2O. Wird nun der Wasserdampf fortwährend weggenommen, so bleibt die Spannung so lange dieselbe, als noch Moleküle mit 6 H_2O vorhanden sind; sowie aber diese Moleküle verschwunden und mithin allein noch solche von Salz mit 2 H_2O zurückgeblieben sind, werden letztere bei fortgesetzter Wasserdampfabführung ihr ganzes Wasser verlieren und es wird ein Gemenge von $SrCl_2$, 2 H_2O und wasserfreiem Salz entstehen, welches dieselbe Dissociationsspannung hat wie $SrCl_2$, 2 H_2O.

Statische Methode. Wie ich in der Einleitung angegeben habe, scheint es mir zur Beantwortung der Frage von geringem Belang, mit Genauigkeit die Unterschiede zu kennen, welche einige Hydrate in ihrer Dissociationsspannung unzweifelhaft aufweisen.

Ich habe mich dagegen hauptsächlich darauf verlegt, so sicher als möglich nachzuweisen, dass Salze mit verschiedenem Wassergehalte dieselbe Spannung aufweisen können. Nach den Prinzipien der Erfahrungswissenschaften nenne ich diejenigen Spannungen gleich, deren Unterschiede innerhalb der Beobachtungsfehler fallen.

Zur Erläuterung der folgenden Tabellen sei bemerkt, dass die Tensimeter nach den Nummern benannt sind, welche auf den beiden Kugeln P und P' angebracht waren. In der ersten Kolumne findet man die Temperatur in Celsiusgraden, in der zweiten und dritten den Stand

des Öls in den beiden Schenkeln der U-Röhre, in der vierten den daraus berechneten Spannungsunterschied, ausgedrückt in mm Öl, in der fünften dieselbe Grösse ausgedrückt in mm Quecksilber bei 0°.[1]) Die Unterschiede sind positiv gerechnet, wenn die grösste Spannung sich an der Seite des Salzes mit höherem Wassergehalte zeigte, im anderen Falle negativ.

In der Kolumne für die Temperaturen wird man bisweilen den Vermerk „steigend" oder „fallend" antreffen. Man muss dies aber nicht so deuten, dass die Temperatur während des Versuches stieg oder sank, da jede Temperatur mittelst eines ausgezeichneten Thermoregulators mindestens 2—3 Stunden konstant erhalten wurde. Jene Worte bedeuten, dass die Temperatur in dem Momente der Beobachtung höher oder niedriger war, als die vor 2—3 Stunden im Wasserbade geherrscht hatte.

Die Zusammensetzung der Salze in den Kugeln P und P' konnte erst nach Ablauf der Beobachtungen bestimmt werden, da sie während des Evakuierens Wasser verlieren; die Ergebnisse der Analysen habe ich am Fusse der Tabellen mitgeteilt.

Waren die Kugeln nach den Beobachtungen in feste Kohlensäure getaucht worden, um die Spannung der zurückgebliebenen Luft zu bestimmen, so ist dieselbe am Kopfende der Tabellen vermerkt und die Korrektion in der vierten und fünften Kolumne angebracht.

Tabelle VI.

Tensimeter (1, 2) Luftspannung — 0·8 mm Öl.

Temperatur	Nr. 1	Nr. 2	mm Öl	mm Quecksilber
25·0 steigend	93·7	93·0	+ 0·1	+ 0·00
24·7 fallend	93·5	93·1	+ 0·4	+ 0·03
38·2 steigend	94·6	94·2	+ 0·4	+ 0·03
39·5 fallend	95·1	94·3	± 0·0	± 0·00
49·7 steigend	95 7	95·5	+ 0·5	+ 0·03
49·7 fallend	96·1	95·0	— 0·3	— 0·02
			Mittelwert	— 0·01

	Nr. 1	Nr. 2
Gewicht, Kugel und Salz	7·000	7·509
nach Erhitzung	6·8935	7·292
Gewicht, Kugel leer	6·6955	6·8585
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 4·73 H_2O	$SrCl_2$, 4·30 H_2O

[1]) Beträgt die Spannungsdifferenz weniger als 1 mm, so kann man für das spezifische Gewicht des Öls 0·9 setzen.

Tabelle VII.

Tensimeter (3, 4)			Luftspannung + 1·4 mm Öl.	
Temperatur	Nr. 3	Nr. 4	mm Öl	mm Quecksilber
25·0 steigend	84·6	85·7	— 0·3	— 0·02
24·7 fallend	84·3	85·9	+ 0·2	+ 0·01
38·2 steigend	85·7	86·9	— 0·3	— 0·02
39·5 fallend	86·0	87·0	— 0·4	— 0·03
49·7 steigend	87·0	88·0	— 0·4	— 0·03
49·7 fallend	87·1	87·8	— 0·7	— 0·05
			Mittelwert	— 0·02

	Nr. 3	Nr. 4
Gewicht, Kugel und Salz	12·232	9·4275
nach Erhitzung	11·828	9·1865
Gewicht, Kugel leer	11·1575	8·493
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 5·30 H_2O	$SrCl_2$, 3·06 H_2O

Tabelle VIII.

Tensimeter (5, 6)			Luftspannung + 0·2 mm Öl.	
Temperatur	Nr. 5	Nr. 6	mm Öl	mm Quecksilber
17·0	52·7	53·1	+ 0·2	+ 0·01
33·7 steigend	53·8	53·8	— 0·2	— 0·01
45·6 steigend	54·7	54·2	— 0·7	— 0·05
56·4 fallend	55·7	54·7	— 1·2	— 0·08
41·7 fallend	54·0	54·7	+ 0·5	+ 0·03
18·4 fallend	52·9	53·0	— 0·1	± 0·00
			Mittelwert	— 0·02

	Nr. 5	Nr. 6
Gewicht, Kugel und Salz	10·986	10·3445
nach Erhitzung	9·124	9·204
Gewicht, Kugel leer	6·280	? [1])
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 5·76 H_2O	$SrCl_2$, 2·45 H_2O

Aus diesen Tabellen erhellt, dass die Dissociationsspannungen gleich gross sind; die Differenzen dürfen den Versuchsfehlern zugeschrieben werden, da 1) ihre Grösse nur einige Hundertstel von 1 mm, 2) ihr Zeichen bald positiv bald negativ und 3) mit steigender Temperatur gar keine Zunahme zu spüren ist. Wenn eine Spannungsdifferenz zwischen zwei Proben eines Salzes besteht, so ist die Differenz grösser, je höher die Temperatur, wie die folgenden Beobachtungen zeigen:

[1]) Die Kugel zerbrach nach der Reinigung vor der Wägung, das Salz enthielt aber vor der Wägung 2·5 H_2O. Auf Grund der Erfahrung bei anderen Fällen, weiss ich, dass es höchstens 0·1 H_2O beim Pumpen verloren haben kann. Ich darf daher den Inhalt gleich 2·45 H_2O setzen, da dieser kleiner als 2·5 und grösser als 2·4 sein muss.

Tabelle IX.

Tensimeter (7, 8)

Temperatur	Nr. 7	Nr. 8	mm Öl	mm Quecksilber
11·0	51·4	78·0	+ 26·6	+ 1·80
12·1	49·7	79·9	+ 30·2	+ 2·04
27·4	5·7	124·3	+ 118·6	+ 7·90

	Nr. 7	Nr. 8
Gewicht, Kugel und Salz	11·1415	10·8165
nach Erhitzung	10·279	10·334
Gewicht, Kugel leer	8·629	7·428
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$, 4·60 H_2O	$SrCl_2$, 1·46 H_2O

Wir können somit aus den Ergebnissen der Tabellen VI, VII und VIII folgern:

Spannung $SrCl_2$, 4·73 H_2O = Spannung $SrCl_2$, 4·30 H_2O von 25° bis 50°
„ $SrCl_2$, 5·30 H_2O = „ $SrCl_2$, 3·06 H_2O von 25° bis 50°
„ $SrCl_2$, 5·76 H_2O = „ $SrCl_2$, 2·45 H_2O von 17° bis 56°

hingegen folgt aus Tabelle IX:

Spannung $SrCl_2$, 4·60 H_2O > Spannung $SrCl_2$, 1·46 H_2O.

Man sieht, dass diese Ergebnisse vollkommen mit den nach der dynamischen Methode erzielten übereinstimmen.

Dass die Spannungen wirklich gleich sind, auch wenn sich das eine Salz der Zusammensetzung $SrCl_2$, 2 H_2O nähert, geht aufs deutlichste aus folgender Beobachtungsreihe hervor, angestellt mit einem auf gewöhnliche Weise behandelten Tensimeter, dessen eine Kugel P Salz mit 6 H_2O enthielt, während das andere Salz in der Kugel P' fast wasserfrei war, so dass nach Abschmelzen vor der Pumpe schon bei Zimmertemperatur sich eine Niveaudifferenz von 2—3 cm einstellte.

Dieses Tensimeter wurde nun einige Tage lang in horizontaler Lage einer Temperatur von 30° bis 40° ausgesetzt, so dass das eine Salz an das andere Wasser abgeben konnte.

Hierauf in vertikaler Lage im Wasserbad beobachtet erhielt man folgende Ergebnisse:

Tabelle X.

Tensimeter (9, 10).

Temp.	Nr. 9	Nr. 10	Unterschied in mm Öl	Unterschied in mm Hg	Zeit		
26·2	3·5	3·5	± 0·0	± 0·00	22. Oktober	10h	Vorm.
26·1	3·3	3·7	— 0·4	— 0·03	„	11	„
26·1	3·3	3·7	— 0·4	— 0·03	„	12	Nachm.
26·1	3·2	3·7	— 0·5	— 0·03	„	2	„
26·2	3·2	3·7	— 0·5	— 0·03	„	3	„
26·2	3·2	3·7	— 0·5	— 0·03	„	4	„
26·3	3·3	3·6	— 0·3	— 0·02	„	6	„

Temp.	Nr. 9	Nr. 10	Unterschied in mm Öl	Unterschied in mm *Hg*	Zeit		
16·8	3·5	3·3	+ 0·2	+ 0·01	23. Oktober	9	Vorm.
16·8	3·4	3·4	± 0·0	± 0·00	„	10	„
16·8	3·4	3·4	± 0·0	± 0·00	„	11	„
16·8	3·3	3·5	— 0·2	— 0·01	„	12	Nachm.
16·8	3·2	3·5	— 0·3	— 0·02	„	1	„
16·9	3·2	3·6	— 0·4	— 0·03	„	3	„
17·0	3·0	3·5	— 0·5	— 0·03	„	5	„
17·0	3·0	3·5	— 0·5	— 0·03	„	7	„
33·4	3·4	3·8	— 0·4	— 0·03	24. Oktober	12	Nachm.
33·4	3·4	3·8	— 0·4	— 0·03	„	1	„
33·4	3·3	3·8	— 0·5	— 0·03	„	2	„
33·4	3·5	3·7	— 0·2	— 0·01	„	3	„
33·4	3·7	3·5	+ 0·2	+ 0·01	„	4	„
33·5	3·7	3·5	+ 0·2	+ 0·01	„	8	„
				Mittelwert 0·02.			

Bei diesen Tensimetern zeigte sich in besonders starkem Grade eine Erscheinung, die sonst bei anderen weniger zu Tage trat. Das Öl zeigte nämlich auf der einen Seite einen Überdruck von einigen Millimetern an, wenn die Temperatur eine geringe Erhöhung erfahren hatte, während sie bei einem geringen Sinken auf der anderen Seite die stärkere Spannung hervorrief. Dies Phänomen ist von der absoluten Höhe der Temperatur unabhängig.

Deshalb liess ich vor der Ablesung die Temperatur ungefähr einen halben Grad sinken, wenn sie früher gestiegen war und umgekehrt. Da man hierin eine Willkür erblicken könnte, habe ich in diesem Falle die Dauer der Beobachtungen in der Tabelle vermerkt.

Die Analyse des Inhalts von *P* und *P'* dieser Tensimeter ergab:

	Nr 9.	Nr. 10
Gewicht, Kugel und Salz	13·7755	14·030
nach Erhitzung	13·391	13·238
Kugel leer	11·696	11·809
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2, 2\,H_2O$	$SrCl_2, 4{\cdot}88\,H_2O$.

Mit einer Genauigkeit, die man schwerlich grösser wünschen könnte, folgt hieraus, dass von 17° bis 33°:

$$\text{Spannung } SrCl_2, 4{\cdot}88\,H_2O = \text{Spannung } SrCl_2, 2\,H_2O.$$

Die nach zwei Methoden ausgeführte experimentelle Prüfung führt uns zu dem Ergebnis, dass in Bezug auf das Chlorstrontium die gestellte Frage ohne Zweifel auf folgende Weise beantwortet werden muss:

Bei konstanter Temperatur bestehen für das wasserhaltige Chlorstrontium in festem Zustande nur zwei Dissocia-

tionsspannungen; die eine herrscht, wenn der Wassergehalt zwischen 2—6 H_2O liegt, die zweite tritt auf, wenn der Wassergehalt kleiner ist als $2 H_2O$. Im übrigen ist die Dissociationsspannung unabhängig vom Wassergehalt, also vom Zersetzungsgrade.

Wie ich aber schon früher bemerkte, will ich keineswegs die etwaige Möglichkeit bestreiten, noch andere Hydrate darzustellen, z. B. aus Lösungen. Für die Beantwortung der Frage ist dies übrigens ohne Belang.

Zum Schlusse möge hier noch eine Beobachtungsreihe Platz finden über die absolute Spannung von $SrCl_2$, 2·40 H_2O, welche nach dem obigen gleich ist der von $SrCl_2$, 6 H_2O. In der einen Kugel des Tensimeters befand sich somit starke Schwefelsäure.

Tabelle XI.

	Luftspannung 4·0 mm Öl		Tensimeter (11, 12)	
Temperatur	Nr. 11	Nr. 12	mm Öl	mm Quecksilber
19·7 steigend	206·3	126·8		
19·7 fallend	206·1	126·8	83·4	5·61
25·6 steigend	231·1	104·8		
25·6 fallend	231·2	104·8	130·4	8·72
29·9 steigend	255·4	82·6		
29·9 fallend	256·3	81·5	177·8	11·84
34·1 steigend	287·0	53·1		
34·1 fallend	287·6	52·7	238·4	15·83
37·55 steigend	320·0	22·2		
37·55 fallend	317·8	24·2	299·7	19·86

		Nr. 12
Gewicht, Kugel und Salz		9·689
nach Erhitzung		9·2815
Gewicht, Kugel leer		7·790
Zusammensetzung des Salzes	$SrCl_2$	2·40 H_2O.

Kupfersulfat.

Zur Darstellung eines reinen Präparates bin ich von metallischem, elektrolytisch aus Kupfersulfat erhaltenen Kupfer ausgegangen.

Das Metall wurde in reiner Schwefelsäure aufgelöst, das erhaltene Sulfat aus viel Wasser umkrystallisiert, in wenig Wasser gelöst, mit 95 prozentigem Alkohol gefällt und ausgewaschen, getrocknet und dann aus Wasser umkrystallisiert. Es schiesst dann in den bekannten Krystallen mit $5 H_2O$ an.

Die Salze mit geringerem Wassergehalte erhielt ich aus diesem durch geringe Erwärmung.

Dynamische Methode. Die Buchstaben in den Tabellen bedeuten dasselbe, wie beim Chlorstrontium:

Tabelle XII.

Nr.	P	P'	$P'-P$	H_2O
17	3·2325	4·9445	1·712	4·7
18	4·3365	5·492	1·1555	3·9
19	3·530	5·135	1·605	4·7
20	3·953	4·9035	0·9505	2·8
21	4·3075	5·816	1·5085	4·7
22	4·9895	5·7145	0·725	1·9

Die Kugeln wurden am 4. Juni, 15. Juni, 13. Juli, 19. August und 9. Dezember gewogen.

Tabelle XIII.

Nr.	P' 4. Juni	P' 15 Juni	P' 13. Juli	P' 19. Aug.	P' 9 Dez.
17	4·9445	4·9435	4·943	4·9435	4·943
18	5·492	5·4925	5·493	5·4935	5·4935
19	5·135	5·1165	5·1155	5·1165	5·116
20	4·9035	4·921	4·9215	4·923	4·923
21	5·816	5·795	5·7445	5·746	5·7455
22	5·7145	5·735	5·7855	5·7865	5·7855

In den folgenden Tabellen bedeutet $\Delta P'$ wieder die Gewichtsänderung der Kugeln seit dem 4. Juni in Milligrammen:

Tabelle XIV.

Nr.	$\Delta P'$ 15. Juni	$\Delta P'$ 13. Juli	$\Delta P'$ 19. Aug.	$\Delta P'$ 9. Dez.
17	-1	$-1\frac{1}{2}$	-1	$-1\frac{1}{2}$
18	$+\frac{1}{2}$	$+1$	$+1\frac{1}{2}$	$+1\frac{1}{2}$
19	$-18\frac{1}{2}$	$-19\frac{1}{2}$	$-18\frac{1}{2}$	-19
20	$+17\frac{1}{2}$	$+18$	$+19\frac{1}{2}$	$+19\frac{1}{2}$
21	-21	$-71\frac{1}{2}$	-70	$-70\frac{1}{2}$
22	$+20\frac{1}{2}$	$+71$	$+72$	$+71$

Die Kugeln Nr. 17 und Nr. 18 haben daher vom 4. Juni bis zum 9. Dezember, d. i. in hundertundachtzig Tagen, keine merklichen Mengen Wasserdampf aneinander abgegeben, daher:

$$\text{Spannung } CuSO_4,\ 4{\cdot}7\,H_2O = \text{Spannung } CuSO_4,\ 3{\cdot}9\,H_2O.$$

Die Salze in Nr. 19 und Nr. 20 haben hingegen bis zum 15. Juni, d. i. in elf Tagen, 18 mg Dampf aneinander abgegeben, hernach in hundertundsiebzig Tagen nichts mehr, die von Nr. 21 und Nr. 22 haben bis zum 15. Juni 21 mg, bis zum 13. Juli 71 mg und hierauf während hundertfünfundvierzig Tage gar keinen Wasserdampf mehr miteinander ausgewechselt.

Die Analyse der Salze ergab:

	Nr. 19	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22
Gewicht, Kugel und Salz	5·116	4·923	5·7455	5·7855
nach Erhitzung	4·579	4·673	5·290	5·5855
Gewicht, Kugel leer	3·528	3·951	4·306	4·989
Zusammensetzung des Salzes $CuSO_4$	4·52 H_2O	3·06 H_2O	4·10 H_2O	2·97 H_2O.

Obschon ich die Möglichkeit eines Analysenfehlers von einigen Milligrammen bei Nr. 20 nicht von mir weisen darf, muss ich doch darauf aufmerksam machen, dass die Wasserbestimmung von Kupfersulfat ziemlich schwierig ist, weil die Zersetzungs-Temperatur des wasserfreien Salzes nicht viel höher liegt, als die, bei der die letzten Teilchen Wasser entweichen.

Mit Rücksicht darauf wird man nicht zögern, für die Zusammensetzung der Salze in Nr. 20 und Nr. 22 zu setzen: $CuSO_4, 3H_2O$.

Wir erhalten somit:

Spannung $CuSO_4$, 4·52H_2O = Spannung $CuSO_4$, 3H_2O,

Spannung $CuSO_4$, 4·10H_2O = Spannung $CuSO_4$, 3H_2O,

hingegen:

Spannung $CuSO_4$, 4·7H_2O > Spannung $CuSO_4$, 2·8H_2O,

Spannung $CuSO_4$, 4·7H_2O > Spannung $CuSO_4$, 1·9H_2O,

Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme und -Abgabe erhellt aus folgenden bei 20° angestellten Versuchen.

Nr.	P	H_2O	P' 7. Okt.	P' 10. Okt.	P' 20. Okt.	P' 27. Okt.	P' 2. Nov.	P' 18. Nov.	P' 24. Nov.
23	7·016	4·85	8·701	8·6955	8·6795	8·6715	8·669·	8·6665	8·6665
24	7·3965	2·7	8·686	8·692	8·707	8·7145	8·7175	8·7195	8·721

Hieraus ergiebt sich für den durchschnittlichen Gewichtsverlust pro Tag in Milligrammen.

7.—10. Okt.	10.—20. Okt.	20.—27. Okt.	27. Okt.—2. Nov.	2.—18. Nov.	18.—24 Nov.
1·8	1·6	1·1	0·4	0·2	0

Wie zu erwarten, nehmen diese Zahlen langsam gegen Null ab. Vergleicht man sie mit den für Chlorstrontium auf S. 252 mitgeteilten, so ergiebt sich, dass sie merklich kleiner sind. Ferner zeigt sich, dass die beiden Kupfersulfate in 40 Tagen ungefähr 35 mg gegen einander auswechselten, während beim Chlorstrontium in 35 Tagen 122 mg übergingen. Sowohl die statische als die dynamische Methode werden daher beim Studium des Kupfersulfates mehr Geduld von dem Forscher verlangen als beim Chlorstrontium.

Die Kugeln Nr. 23 und 24, die vom 18. bis 24. November keinen merklichen Gewichtsverlust erlitten hatten, wurden nachher noch 14 Tage lang einer konstanten Temperatur von 30° ausgesetzt. Ihre Gewichtsänderung betrug resp. ½ mg und 0 mg.

Die Analyse ergab:

	Nr. 23	Nr. 24
Gewicht, Kugel und Salz	8·667	8·721
nach Erhitzung	8·1015	8·385
Gewicht, Kugel leer	7·0145	7·3945
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 4·61 H_2O	$CuSO_4$, 3·00 H_2O

Die Dissociationsspannungen von $CuSO_4, 4.6\,H_2O$ und $CuSO_4\,3\,H_2O$ sind also gleich gross, sowohl bei 20° wie bei 30°.

Ich habe mit diesem Salz noch einige Versuche bei einer beträchtlich höheren Temperatur — 78° — angestellt. Das Wachsgemenge zur Isolierung der Salze von der Umgebung verträgt diese Temperatur nicht ohne zu schmelzen, und daher habe ich die beiden Kugeln nicht mittelst einer Röhre verbunden, sondern einfach an der Lampe aneinander geschmolzen.

Offenbar kann man in diesem Falle den Verlauf der Erscheinung nicht mit der Wage verfolgen, sondern vermag nur nach dem Versuch zu konstatieren, ob eines der beiden Salze gerade drei Molekel Wasser behalten oder bekommen hat. Der Versuch dauerte 130 Stunden.

Die Analysen ergaben:

	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27	Nr. 28
Gewicht, Kugel und Salz	11·206	14·2645	6·847	8·2555
nach Erhitzung	10·7275	12·5615	6·557	7·9685
Gewicht, Kugel leer	9·309	8·5655	5·698	6·660
Zusammensetzung der Salze	$CuSO_4 + 2{\cdot}99\,H_2O$	3·77 H_2O	2·99 H_2O	1·94 H_2O.

Um diese Ergebnisse auf ihren Wert zu prüfen, muss ich vorerst mitteilen, dass Nr. 25 ursprünglich wasserfreies Sulfat, Nr. 26 $CuSO_4$, 4·85 H_2O, Nr. 27 $CuSO_4$, 4·85 H_2O und Nr. 28 wieder wasserfreies $CuSO_4$ enthielt. Lenken wir unsere Aufmerksamkeit zuerst auf Nr. 25 und 26, so ergiebt sich, dass das wasserfreie Salz von $CuSO_4$, 4·85 H_2O so lange Wasser aufnahm, bis es 3 H_2O enthielt, während der Gehalt des anderen auf 3·77 H_2O sank.

Daraus können wir schliessen, dass auch für 78° gilt:

Spannung $CuSO_4$, 3·77 H_2O = Spannung $CuSO_4$, 3 H_2O.

Man könnte einwenden, dass die Analyse ein anderes Resultat ergeben hätte, wenn der Versuch länger als 130 Stunden gedauert haben würde, und so den Umstand, dass ein Salz mit gerade 3 H_2O entstanden ist, dem Zufalle zuschreiben wollen. Doch wird man diesen Einwand, wie mir dünkt, unmittelbar fallen lassen, wenn man das Analysenergebnis von Nr. 27 in Betracht zieht. Auch dieses Salz zeigt die Zusam-

mensetzung $CuSO_4$, $3H_2O$ und dabei ist es auf umgekehrte Weise entstanden, als das Salz in Nr. 25, nämlich durch Wasserdampfabgabe:

Wir dürfen daher weiterhin setzen:

Spannung $CuSO_4$, $3H_2O$ = Spannung $CuSO_4$, $1{\cdot}94H_2O$.

Die obigen Ergebnisse führen uns daher zur notwendigen Existenz des Hydrates $CuSO_4$, $3H_2O$. Dass wahrscheinlich noch ein anderes Hydrat und zwar wohl $CuSO_4$, H_2O besteht, ergiebt sich aus den folgenden Beobachtungen, an zwei desgleichen aneinander geschmolzenen Kugeln, die 130 Stunden der Temperatur 78° ausgesetzt waren.

	Nr. 29	Nr. 30.
Gewicht, Kugel und Salz	9·733	7·986
nach Erhitzung	9·3435	7·4345
Gewicht, Kugel leer	5·9145	5·5395
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$ 1·00 H_2O	$CuSO_4$ 2·58 H_2O.

Wir folgern also:

Spannung $CuSO_4 . 2{\cdot}58H_2O$ = Spannung $CuSO_4 . H_2O$.

Durch eine ähnliche Überlegung wie auf S. 255 müssen wir uns daher vorstellen, dass bei Verdampfung des gewöhnlichen Kupfersulfates mit $5H_2O$ bei konstanter Temperatur und im geschlossenen Raume ein Gemenge von $CuSO_4$, $5H_2O$ mit $CuSO_4$, $3H_2O$ entsteht, welchem Gemenge dieselbe Dissociationsspannung zukommt, wie dem ursprünglichen Salz.

Werden neue Mengen Wasserdampf entfernt, so nimmt die Zahl der Moleküle $CuSO_4$, $5H_2O$ ab, bis schliesslich nur noch $CuSO_4$, $3H_2O$ zurückbleibt.

Beim geringsten Wasserverlust entsteht nun ein Gemenge von $CuSO_4, 3H_2O$ und $CuSO_4, H_2O$, wobei die Dissociationsspannung plötzlich sinkt. Diese kleinere Spannung bleibt unverändert, so lange noch Moleküle mit $3H_2O$ vorhanden sind.

Statische Methode. Die Tabellen bedürfen keiner näheren Erklärung. Die Spannungsdifferenz wird wieder positiv gesetzt, wenn der Überdruck sich auf der Seite des wasserreicheren Salzes zeigte.

Tabelle XV.

Tensimeter (15—16).

Temperatur	Nr. 15	Nr. 16	mm Öl	mm Quecksilber
19·6	6·6	7·9	— 1·3	— 0·09
31·2 steigend	7·4	9·0	— 1·6	— 0·11
38·0 steigend	7·7	9·3	— 1·6	— 0·11
48·4 steigend	8·8	9·1	— 0·3	— 0·02
39·1 fallend	9·2	8·3	+ 0·9	+ 0·06
19·8 steigend	8·2	8·3	— 0·1	— 0·01
			Mittelwert:	— 0·05

	Nr. 15	Nr. 16
Gewicht, Kugel und Salz	9·891	8·727
nach Erhitzung	9·289	8·0735
Gewicht, Kugel leer	8·1275	6·8855
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 4·59 H_2O	$CuSO_4$, 4·87 H_2O.

Tabelle XVI.

Tensimeter (13, 14) Luftspannung 0·0 mm Öl

Temperatur	Nr. 13	Nr. 14	mm Öl	mm Quecksilber
21·4	171·0	171·5	+ 0·5	+ 0·03
24·7	171·4	172·0	+ 0·6	+ 0·04
40·1	174·2	174·0	— 0·2	— 0·01
42·2	175·0	174·2	— 0·8	— 0·05
50·6	176·2	175·3	— 0·9	— 0·06
			Mittelwert	— 0·01

	Nr. 13	Nr. 14
Gewicht, Kugel und Salz	9·6715	11·367
nach Erhitzung	8·6730	10·902
Gewicht, Kugel leer	6·7415	9·8185
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 4·58 H_2O	$CuSO_4$, 3·80 H_2O.

Tabelle XVII.

Tensimeter (17, 18).

Temperatur	Nr. 17	Nr. 18	mm Öl	mm Quecksilber
26·2	7·0	7·7	— 0·7	— 0·05
37·5	7·3	8·0	— 0·7	— 0·05
51·6	7·8	8·7	— 0·9	— 0·06
64·3	8·0	9·0	— 1·0	— 0·07
43·6	7·7	8·0	— 0·3	— 0·02
19·6	7·5	7·0	+ 0·5	+ 0·03
			Mittelwert	— 0·05

	Nr. 17	Nr. 18
Gewicht, Kugel und Salz	8·9385	7·5310
nach Erhitzung.	8·5385	6·997
Gewicht, Kugel leer	7·5130	6·0395
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 3·45 H_2O	$CuSO_4$, 4·94 H_2O

Tabelle XVIII.

Tensimeter (19, 20).

Temperatur	Nr. 19	Nr. 20	mm Öl	mm Quecksilber
9·4	21·3	21·1	+ 0·2	+ 0·01
26·9	23·9	22·5	+ 1·4	+ 0·09
26·9	23·8	22·7	+ 1·1	+ 0·07
20·7	22·4	24·0	— 1·6	— 0·01
28·6	23·2	23·8	— 0·6	— 0·04
28·6	23·2	23·8	— 0·6	— 0·04
19·9	23·8	23·2	+ 0·6	+ 0·04
			Mittelwert:	0·00

	Nr. 19	Nr. 20
Gewicht, Kugel und Salz	12·409	15·7915
nach Erhitzung	11·958	14·881
Gewicht, Kugel leer	10·6655	13·093
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 3·09 H_2O	$CuSO_4$, 4·51 H_2O.

Zur Erläuterung der Spannungsdifferenzen in obigen Tabellen muss man sich erinnern, dass das Kupfersulfat nur sehr langsam Wasser abgiebt oder aufnimmt, so dass für jede Beobachtung die Temperatur 4—6 Stunden konstant gehalten werden musste. Die Unterschiede erreichen nur in einzelnen Fällen 0·1 mm Quecksilber und sind meist kleiner, zudem bald positiv, bald negativ, so dass sich keinerlei Zunahme derselben mit Temperaturerhöhung ergiebt. Wir dürfen daher folgern:

Spannung $CuSO_4, 4·58 H_2O$ = Spannung $CuSO_4, 3·80 H_2O$ von 21°—50°
Spannung $CuSO_4, 4·59 H_2O$ = Spannung $CuSO_4, 4·87 H_2O$ von 20°—48°
Spannung $CuSO_4, 3·45 H_2O$ = Spannung $CuSO_4, 4·94 H_2O$ von 20°—64°
Spannung $CuSO_4, 3·09 H_2O$ = Spannung $CuSO_4, 4·51 H_2O$ von 9° —28°.

Mithin lehrt uns die statische, wie die dynamische Methode, dass die Spannung zweier Kupfersulfatmengen gleich sind, wenn beider Wassergehalt zwischen 3 und 5 H_2O liegt.

Dass Unterschiede in der Dissociationsspannung, wenn sie zwischen zwei Salzen bestehen, deutlich in die Augen springen und mit der Temperatur regelmässig zunehmen, beweisen die folgenden Tabellen:

Tabelle XIX.

Tensimeter (21, 22)

Temperatur	Nr. 21	Nr. 22	mm Öl
36·8[1])	30·6	147·3	+ 116·7
37·5	38·7	139·4	+ 100·7
37·7	40·0	138·0	+ 98·0
37·6	42·0	136·2	+ 94·2
37·4	42·2	135·7	+ 93·5
12·8	81·2	93·4	+ 12·2
30·4	57·2	120·1	+ 62·9
22·3	75·0	101·1	+ 26·1
13·7	79·9	94·8	+ 14·9

	Nr. 21	Nr. 22
Gewicht, Kugel und Salz	9·2785	8·3275
nach Erhitzung	8·7285	8·1010
Gewicht, Kugel leer	7·7495	6·813
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 4·97 H_2O	$CuSO_4$, 1·56 H_2O

[1]) Die fünf ersten Beobachtungen umfassen eine Zeit von 56 Stunden.

Tabelle XX.

Tensimeter (23, 24)

Temperatur	Nr. 23	Nr. 24	mm Öl
9·4	61·8	83·1	+ 21·3
26·9	22·7	123·2	+ 100·5
26·9	22·5	123·2	+ 100·7
20·7	41·4	104·5	+ 63·1
28·6	14·3	131·7	+ 117·4
28·5	14·2	131·7	+ 117·5
19·9	43·8	102·6	+ 58·8

	Nr. 23	Nr. 24
Gewicht, Kugel und Salz	13·3785	16·2245
nach Erhitzung	13·126	16·0515
Gewicht, Kugel leer	12·312	14·1035
Zusammensetzung des Salzes	$CuSO_4$, 2·75 H_2O	$CuSO_4$, 0·79 H_2O

In vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dynamischen Methode erhellt 1) aus Tabelle XIX, dass die Dissociationsspannungen zweier Mengen Kupfersulfat verschieden sind, wenn der Wassergehalt des einen Salzes zwischen 3—5 H_2O, der des anderen zwischen 1—3 H_2O gelegen ist; 2) aus Tabelle XX, dass die Dissociationsspannung zweier Mengen Kupfersulfat verschieden ist, wenn der Wassergehalt des einen sich zwischen 1—3 H_2O bewegt, der des anderen kleiner ist als 1 H_2O.

Beide Untersuchungsmethoden führen zur folgenden Beantwortung der gestellten Frage.

Bei konstanter Temperatur bestehen für festes wasserhaltiges Kupfersulfat bloss drei Dissociationsspannungen; die erste und grösste für einen Wassergehalt zwischen 3—5 H_2O; die zweite und kleinere für einen Wassergehalt zwischen 1—3 H_2O, die letzte und kleinste für das Salz mit weniger als 1 H_2O. Im übrigen ist die Dissociationsspannung unabhängig von dem Wassergehalte, d. i. von dem Zersetzungsgrade.

Natriumkarbonat.

Die Versuche mit diesem Salze, nach der dynamischen Methode angestellt, sind später begonnen und wegen der Trägheit, mit der auch dieses Salz Wasser abgiebt und aufnimmt, zum Teil unbeendigt geblieben; trotzdem teile ich die Resultate mit, da sie für die Beantwortung der Frage von Wert sind.

Das Salz wurde aus dem doppeltkohlensauren Natron des Handels dargestellt, das fast rein erhältlich ist, und welches so lange mit

Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat[1]) weder mit Silbernitrat noch mit Baryumchlorid die geringste Trübung zeigte. Das reine Hydrokarbonat wurde in einer Silberschale getrocknet und bis nahe zur Rotglut erhitzt. Das so erhaltene Natriumkarbonat wurde aus Wasser umkrystallisiert und als Na_2CO_3, $10H_2O$ gesammelt.

Es enthält eine Spur Kieselsäure, aber Eisen konnte ich mit H_2S nicht nachweisen. Salze mit geringerem Wassergehalte erhielt ich wieder durch langsames Erhitzen.

Dynamische Methode. Ausser Na_2CO_3, $10H_2O$ hat diese Methode mich nur ein Hydrat mit Sicherheit bereiten gelehrt, nämlich Na_2CO_3, H_2O. Seine Existenz geht aus folgendem hervor:

Nr.	P	P' 15. Sept.	$P'-P$	H_2O
39	5·418	6·601	1·183	9·85
40	5·3305	7·835	2·5045	0·00

Die Kugeln blieben vom 15. September bis 19. Oktober luftleer (Fig. 4) und wurden dann gewogen. Nr. 39 wog 6·1515 g und hatte 449½ mg Wasser abgegeben, Nr. 40 wog 8·259 g und hatte 424 mg aufgenommen. Beim Pumpen waren somit 25½ mg Wasser verloren worden. Die Kugeln wurden nun mit einander nach Fig. 3 verbunden und bis zum 6. Januar 1890 aufbewahrt. Nr. 39 hatte noch dasselbe Gewicht. Nr. 40 war 2½ mg schwerer geworden.

Die Kugeln hatten innerhalb 75 Tagen bei Zimmertemperatur keine merklichen Wassermengen aneinander abgegeben.

Die Analyse ergab:

	Nr. 39	Nr. 40
Gewicht, Kugel und Salz	6·1515	8·2615
nach Erhitzung	5·860	7·8355
Gewicht, Kugel leer	5·4185	5·3300
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 3·89 H_2O	Na_2CO_3, 1 H_2O

Das wasserfreie Salz hat demnach vom 15. September bis zum 19. Oktober vom wasserhaltigen so lange H_2O aufgenommen, bis es die Zusammensetzung $Na_2CO_3\,H_2O$ erreichte, hernach aber nichts mehr. Wir schliessen daraus, dass die Spannung des Salzes mit ungefähr neun Molek. H_2O grösser ist als die mit weniger als 1 Mol. H_2O, dabei aber auch:

$$\text{Spannung } Na_2CO_3,\ 3{\cdot}89H_2O = \text{Spannung } Na_2CO_3,\ H_2O.$$

Mittelst der dynamischen Methode überzeugte ich mich weiterhin, dass zwischen 7—10 Mol. H_2O kein Hydrat mehr besteht. Aufs deutlichste

[1]) Nach Zufügung eines Überschusses von Salpetersäure.

geht dies aus den in den folgenden Tabellen vermerkten, mit Nr. 35, 36 und Nr. 37, 38 ausgeführten Beobachtungen hervor.

Dynamische Methode.

Tabelle XXI.

Nr.	P	P'	$P'-P$	H_2O
{31	7·183	9·973	2·790	9·73
{32	6·4835	9·363	2·8795	3·76
{33	6·1065	8·754	2·6475	9·73
{34	6·9955	9·4145	2·419	5·18
{35	6·5195	8·5575	2·038	9·73
{36	6·2935	8·382	2·0885	8·29
{37	6·0345	8·003	1·9685	9·73
{38	6·3505	8·532	2·1815	7·35

Tabelle XXII.

Nr.	P' 22. Juli	P' 7. Aug.	P' 23. Okt.	P' 7. Dez.
{31	9·973	9·9605	9·9085	9·893
{32	9·363	9·374	9·426	9·4415
{33	8·754	8·744	8·7085	8·703
{34	9·4145	9·424	9·4595	9·4655
{35	8·5575	8·5565	8·5555	8·5565
{36	8·382	8·3815	8·382	8·383
{37	8·003	8·0025	8·001	8·0015
{38	8·532	8·5325	8·533	8·534

Tabelle XXIII.

Nr.	$\Delta P'$ 7. Aug.	$\Delta P'$ 23. Okt.	$\Delta P'$ 7. Dez.
{31	$-12^1/_2$	$-64^1/_2$	-80
{32	$+11$	$+63$	$+78^1/_2$
{33	-10	$-45^1/_2$	-51
{34	$+9^1/_2$	$+45$	$+51$
{35	-1	-2	-1
{36	$-^1/_2$	± 0	$+1$
{37	$-^1/_2$	-2	$-1^1/_2$
{38	$+^1/_2$	$+1$	$+2$

Weder die Kugeln (35, 36) noch (37, 38) haben vom 22. Juli bis zum 7. Dezember mit einander Wasser ausgewechselt, so dass wir schliessen:

$$\text{Spannung } Na_2CO_3, 9{\cdot}73\,H_2O = \text{Spannung } Na_2CO_3, 8{\cdot}29\,H_2O$$
$$\text{Spannung } Na_2CO_3, 9{\cdot}73\,H_2O = \text{Spannung } Na_2CO_3, 7{\cdot}35\,H_2O.$$

Die anderen Beobachtungen in der Tabelle lassen ebenso deutlich ersehen, dass in den Kugeln (31, 32) und (33, 34) Wasser vom wasserreicheren Salz auf das andere überging. Der Vorgang war aber am

7. Dezember noch nicht zum Abschluss gelangt, und daher bin ich nicht in der Lage mit Sicherheit angeben zu können, welches Hydrat schliesslich entstehen wird. Sein Wassergehalt ist jedenfalls grösser als 5·18 und kleiner als 7·35 H_2O.

Statische Methode.

Tabelle XXIV.

Tensimeter (25, 26)

Temperatur	Nr. 25	Nr. 26	mm Öl	mm Quecksilber
15·9	33·7	34·6	— 0·9	— 0·06
18·2	35·0	34·9	+ 0·1	+ 0·01
20·7	34·4	35·2	— 0·8	— 0·05
25·9	35·0	35·3	— 0·3	— 0·02
26·3	35·3	35·1	+ 0·2	+ 0·01
30·1	35·5	35·1	+ 0·4	+ 0·03
30·5	35·9	34·9	+ 1·0	+ 0·07

Mittelwert der Differenz — 0·01

	Nr. 25	Nr. 26
Gewicht, Kugel und Salz	14·9185	9·055
nach Erhitzung	13·736	7·774
Gewicht, Kugel leer	12·8535	6·9415
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 7·90 H_2O	Na_2CO_3, 9·07 H_2O.

Tabelle XXV.

Tensimeter (27, 28). Luftspannung — 1·2 mm Öl.

Temperatur	Nr. 27	Nr. 28	mm Öl	mm Quecksilber
15·9 steigend	44·5	43·4	+ 0·1	+ 0·01
20·7 steigend	45·2	44·3	+ 0·3	+ 0·02
18·2 fallend	44·8	44·9	— 1·3	— 0·09
25·9 steigend	45·2	45·1	— 1·1	— 0·07
26·3 fallend	44·8	45·6	+ 2·0	+ 0·13
30·1 fallend	45·2	45·7	+ 1·7	+ 0·11
30·5 steigend	45·0	45·9	+ 2·1	+ 0·14

Mittelwert: + 0·04

	Nr. 27	Nr. 28
Gewicht, Kugel und Salz	8·2305	8·947
nach Erhitzung	6·6510	7·4335
Gewicht, Kugel leer	5·6375	6·150
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 9·18 H_2O	Na_2CO_3, 6·95 H_2O.

Tabelle XXVI.

Tensimeter (29, 30).

Temperatur	Nr. 29	Nr. 30	mm Öl	mm Quecksilber
30·3	73·0	73·0	± 0·0	± 0·00
30·5	73·3	73·3	± 0·0	± 0·00

Temperatur	Nr. 29	Nr. 30	mm Öl	mm Quecksilber
22·2	72·3	71·7	+ 0·6	+ 0·04
22·3	72·4	71·7	+ 0·7	+ 0·05
13·7	71·1	70·4	+ 0·7	+ 0·05
			Mittelwert:	+ 0·03

	Nr. 29	Nr. 30
Gewicht, Kugel und Salz	10·806	11·0315
nach Erhitzung	10·220	9·855
Gewicht, Kugel leer	7·0885	8·317
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 1·10 H_2O	Na_2CO_3 4·51 H_2O.

Die Spannungsdifferenzen in den drei vorigen Tabellen sind wieder sehr gering und ohne jeden Zusammenhang mit der Temperatur. Ohne Zweifel gilt daher:

Spannung $Na_2CO_3, 9·07 H_2O$ = Spannung $Na_2CO_3, 7·90 H_2O$ von 16°—30°
Spannung $Na_2CO_3, 9·18 H_2O$ = Spannung $Na_2CO_3, 6·95 H_2O$ von 16°—30°
Spannung $Na_2CO_3, 4·51 H_2O$ = Spannung $Na_2CO_3, 1·10 H_2O$ von 14°—30°.

Auch die statische Methode führt mithin, ganz wie die dynamische, zu dem Ergebnis, dass **ein erheblicher Unterschied im Wassergehalt zweier Sodamengen existieren kann, ohne dass die Dissociationsspannung verschieden ist, welche letztere somit nicht kontinuierlich vom Zersetzungsgrade abhängt.**

Aus Tabelle XXVI mag man überdies folgern, dass kein Hydrat mit einem zwischen 1·1 und 4·51 H_2O liegenden Wassergehalt existiert.

Auch bei diesem Salz scheint aber in anderen Fällen, wenn der Wassergehalt der einen Salzmenge **oberhalb**, die der anderen **unterhalb** einer gewissen Grenze liegt, eine mit der Temperatur sehr deutlich zunehmende Spannungsdifferenz zu bestehen. Die Grenze liegt, wie es auch aus der dynamischen Methode folgte, bei 6—7 Mol., wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht:

Tabelle XXVII.

Tensimeter (31, 32) Luftspannung 3·8 mm Öl

Temperatur	Nr. 31	Nr. 32	mm Öl
18·0	74·5	86·3	+ 15·6
20·1	74·0	87·4	+ 17·2
20·3	73·7	86·3	+ 16·4
26·5	71·6	91·0	+ 23·2
26·4	71·0	91·7	+ 24·5
30·1	69·4	93·5	+ 27·9
30·5	70·0	93·3	+ 27·1

	Nr. 31	Nr. 32
Gewicht, Kugel und Salz	9·0825	10·953
nach Erhitzung	6·7995	9·030
Gewicht, Kugel leer	5·286	6·6935
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 8·89 H_2O	Na_2CO_3, 4·85 H_2O

Tabelle XXVIII.

Tensimeter (33, 34)

Temperatur	Nr. 33	Nr. 34	mm Öl
14·8	179·1	166·5	+ 12·6
13·2	178·4	166·8	+ 11·6
30·0	188·4	161·8	+ 26·6

	Nr. 33	Nr. 34
Gewicht, Kugel und Salz	9·828	9·9245
nach Erhitzung	8·365	8·2635
Gewicht, Kugel leer	6·743	7·066
Zusammensetzung des Salzes	Na_2CO_3, 8·17 H_2O	Na_2CO_3, 5·32 H_2O

Das Ergebnis vorstehender Arbeit lässt sich kurz in den zwei folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Dissociationsspannungen zweier Salzmengen mit verschiedenem Wassergehalt sind gleich, wenn letzterer bei beiden oberhalb oder unterhalb einer gewissen Grenze liegt.

Diese Grenze ist beim Chlorstrontium $2H_2O$, beim Kupfersulfat $3H_2O$ und H_2O, beim Natriumkarbonat H_2O und wahrscheinlich 6·7 H_2O.

2) Die Dissociationsspannungen zweier Salzmengen von verschiedenem Wassergehalte sind verschieden, wenn der Wassergehalt des einen Salzes **oberhalb**, der des anderen **unterhalb** der oben betonten Grenze liegt.

Man kann beide Sätze zu einem einzigen verbinden, lautend:

Die Dissociationsspannung krystallwasserhaltiger Salze ist diskontinuierlich abhängig vom Zersetzungszustande.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass, wenn an der Richtigkeit dieses Satzes gezweifelt wird, dieser Zweifel nur betreffs des Satzes 1) stattfinden kann. Es ist darum nicht unnötig, hier ausdrücklich hervorzuheben, dass man sich dann weigert Spannungsdifferenzen gleich Null zu setzen, welche um einige hundertstel Millimeter von einander verschieden, zudem bald positiv, bald negativ sind und mit Temperatur-Erhöhung nicht die geringste Zunahme aufweisen. Die Genauigkeit der dynamischen Methode lässt sich schwierig im gewöhnlichen Masse in Millimetern Quecksilber ausdrücken: dazu hängt die

Geschwindigkeit des Dampfstroms, ausser von der Spannungsdifferenz, von zu vielen Ursachen ab.

Ich überlasse übrigens dem Leser die Beurteilung, wie wenig verschieden von null die Spannungsdifferenz z. B. in den Kugeln (19, 20) sein muss, wenn er bedenkt, dass der Austausch von 18 mg Wasserdampf infolge einer Spannungsdifferenz von 1—2 mm Quecksilber in 11 Tagen vor sich ging (s. Tabelle XIX) und die Salze hierauf 170 Tage lang im Gleichgewicht blieben. Ist aber die obige Behauptung über jeden erheblichen Zweifel erhaben, so ergeben sich aus ihr wichtige Folgen für die Wissenschaft. Nicht allein darf fortan in der Lehre des chemischen Gleichgewichts als experimentell erwiesen betrachtet werden, dass die Dissociation eines festen Stoffes, welcher einen flüchtigen Bestandteil entsendet, auf eine Linie mit der Verdampfung einer Flüssigkeit zu setzen ist, auch die Praxis der Chemie kann hieraus ihren Nutzen ziehen.

In der That giebt die oben beschriebene dynamische Methode ein einfaches Mittel an die Hand, um sich die sogenannten unbeständigen Verbindungen mit Sicherheit rein zu verschaffen.

Bisher hatte man z. B. bei der Darstellung krystallwasserhaltiger Salze niemals Sicherheit, ein chemisches Individuum vor sich zu haben. Entfernt man einen Krystall aus der Mutterlauge, so haftet ihm unverbundenes Wasser an, trocknet man ihn an der Luft oder unter der Glocke der Luftpumpe, so geht vielleicht mit der Mutterlauge etwas Krystallwasser fort.

Bei genauen Versuchen z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen konnten auch dergleichen unbeständige Verbindungen nicht angewandt werden. Dasselbe gilt für die sogenannten Hydroxyde vieler Elemente und ganz allgemein für alle Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur einen luftförmigen Bestandteil verlieren.

Man sieht nun leicht ein, dass die dynamische Methode uns in den Stand setzt, von zwei Seiten her solche Verbindungen mit konstanter Zusammensetzung zu bereiten.

Sneek 1890.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

M. Conrad und **C. Brückner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.

Fünfte Abhandlung.

Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen des Phenols und der Kresole.

Die in den früheren Abhandlungen[1]) mitgeteilten Versuche über die Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumverbindungen des Äthyl-, Propyl- und Methylalkohols haben ergeben, dass auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung und die Verhältnisse der Affinitätswerte der Alkylhaloide die Natur der Metallalkylatlösung einen wesentlichen Einfluss ausübt. Es konnte aber dort keine Entscheidung getroffen werden, ob diese Veränderung der relativen Grösse des Affinitätskonstanten durch das betreffende Natriumalkylat oder durch den hierbei als Lösungsmittel wirkenden Alkohol, oder durch beide Faktoren zugleich herbeigeführt wird. Eine Aufklärung in dieser Beziehung ist zu erwarten, wenn es gelingt eine Substanz zu finden, die den verschiedenen Natriumalkylaten das Metallatom entzieht, so dass man dieselbe Natriumverbindung beispielsweise einmal in Äthyl-, ein andermal in Methyl- oder Propylalkohol gelöst hätte. Es lag nahe, vor allem den Acetessigester oder Malonsäureester als ein hierfür geeignetes Material auszuersehen. Allein die Untersuchungen von M. Conrad und Epstein[2]), Peters[3]) und anderen haben ergeben, dass die Äthylester der Malonsäure und Acetessigsäure durch eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol, teilweise in die Methylester und umgekehrt diese durch Natriumäthylat in Äthylalkohol, teilweise in die Äthylester übergeführt werden. Es wäre also stets ein Gemisch von zwei verschiedenen Estern vorhanden und der Reaktionsvorgang ziemlich verwickelter Natur. Wir wählten

---

[1]) Diese Zeitschrift **3**, 450; **4**, 273, 450; **5**, 289.

[2]) Ber. **20**, 3057.

[3]) Ber. **20**, 3318.

aus diesem Grunde statt Malon- oder Acetessigsäureester das Phenol, welches bekanntlich mit starken Basen salzartige Verbindungen einzugehen vermag und deshalb allgemein als eine schwache Säure betrachtet wird. Die nahezu quantitativen Ausbeuten an Anisol, Phenetol u. s. w., die man erzielt, wenn man Alkyljodide auf eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen von Natriumäthylat und Phenol einwirken lässt, berechtigen zu der Annahme, dass die Umsetzung zwischen Natriumalkylat und Phenol:

$$NaOC_nH_{2n+1} + C_6H_5OH = NaOC_6H_5 + HOC_nH_{2n+1}$$

ein nicht umkehrbarer Vorgang ist.

Die Geschwindigkeit der Bildung der Alkylphenyläther wurde genau in derselben Weise bestimmt und berechnet, wie wir dies ausführlich in unserer ersten Abhandlung erörtert haben. Wir operierten mit gleichen Raumteilen einer ein- oder mehrfach normalen Alkyljodidlösung und einer Lösung, die in Bezug auf Natrium und Phenol normal war.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

A. Einwirkung von Natriumphenylat in Äthylalkohol auf

1) Methyljodid,
2) Äthyljodid,
3) Propyljodid;

B. Einwirkung von Natriumphenylat in Methylalkohol auf

4) Methyljodid,
5) Äthyljodid,
6) Propyljodid.

A.

Versuch 1.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumphenylat / einfach n.-Methyljodid } in Äthylalkohol.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	22·64	0·00	
60	18·45	4·19	0·004178
100	16·47	6·17	0·004136
120	15·67	6·97	0·004082

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}004132$

Versuch 2.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natriumphenylat}\\ \text{einfach n.-Methyljodid}\end{array}\right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	23·37	0·00	
30	18·95	4·42	0·008316
40	17·87	5·50	0·008230
60	16·02	7·35	0·008177

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}008241$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstante bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} . 10^{0.0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} . 100$
24°	0·004132	0·004059	— 1·80
30°	0·008241	0·008393	+ 1·81

Versuch 3.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natriumphenylat}\\ \text{dreifach n.-Äthyljodid}\end{array}\right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	20·91	70·91	—
50	16·60	66·60	0·001683
100	13·33	63·33	0·001687

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001685$

Versuch 4.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natriumphenylat}\\ \text{dreifach n.-Äthyljodid}\end{array}\right\}$ in Äthylakohol.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·63	72·63	—
25	17·82	67·82	0·003412
50	14·25	64·25	0·003401
75	11·50	61·50	0·003405

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}003406$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} . 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·001685	0·001666	— 1·13
36°	0·003406	0·003446	+ 1·13

Versuch 5.

Gleiche Volumina {einfach n.-Natriumphenylat / dreifach n.-Propyljodid} in Äthylalkohol.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·54	73·54	—
60	18·72	68·72	0·001345
80	17·42	67·42	0·001339
100	16·30	66·30	0·001320

Mittel: $k^{(36)} = 0·001335$

B.

Versuch 6.

Gleiche Volumina {einfach n.-Natriumphenylat / einfach n.-Methyljodid} in Methylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·07	0·00	—
40	20·65	2·42	0·003174
80	18·79	4·28	0·003113
140	16·55	6·52	0·003049

Mittel: $k^{(30)} = 0·003112$

Versuch 7.

Gleiche Volumina {einfach n.-Natriumphenylat / dreifach n.-Äthyljodid} in Methylalkohol.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·89	72·89	—
40	18·82	68·82	0·001729
80	15·77	65·77	0·001687
120	13·22	63·22	0·001695

Mittel: $k^{(36)} = 0·001704$

Versuch 8.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumphenylat / zweifach n.-Propyljodid } in Methylalkohol.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·37	49·37	—
80	21·70	46·70	0·0007540
90	21·35	46·35	0·0007702
		Mittel: $k^{(36)}$ =	0·0007621

Aus dem vorstehenden Zahlenmaterial ergeben sich verschiedene Gesetzmässigkeiten. Zunächst ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Ätherbildung in jedem Moment der Menge der wirksamen Stoffe proportional ist und von den hierbei sich bildenden Umwandlungsprodukten nicht wesentlich beeinflusst wird. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsverlauf lässt sich innerhalb gewisser Grenzen durch die bisher bei allen in Frage kommenden Prozessen bewährte Temperaturfunktion ausdrücken. Dass die analogen Vorgänge bei Natriumphenylat sich langsamer vollziehen, als bei den Natriumalkylaten, erklärt sich durch den verhältnismässig stark sauren Charakter des Phenols.

Wird bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumphenylat statt des Äthylalkohols Methylalkohol als Lösungsmittel verwendet, so verzögert sich die Geschwindigkeit der Ätherbildung sehr bedeutend, wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt.

Temperatur 30°.

Alkyljodid	Natriumphenylat in Äthylalkohol	Natriumphenylat in Methylalkohol
Methyl	0·008393	0·003112
Äthyl	0·001666	0·0008239[1])
Propyl	0·0006455[1])	0·0003685[1])

Setzt man die Affinitätskoëffizienten, die bei der Einwirkung der Alkyljodide auf Natriummethylat und Natriumphenylat in Methylalkohol ermittelt wurden, gleich 1, so erhält man folgende Werte:

[1]) Mit Hilfe des Temperaturgesetzes berechnet.

Alkyljodid	Natriumphenylat		Ätherbildung[1])	
	Methylalkohol	Äthylalkohol	Methylalkohol	Äthylalkohol
Methyl	1	2·70	1	4·13
Äthyl	1	2·02	1	2·12
Propyl	1	1·74	1	1·86
Heptyl			1	1·51

Diese Zahlen weisen deutlich darauf hin, dass der als Solvens dienende Methylalkohol sowohl bei der Bildung der Alkylphenyläther als auch bei der der Alkylmethyläther gegenüber dem Äthylalkohol bei jedem Alkyljodid eine ganz bestimmte verzögernde Wirkung ausübt, die bei dem stets eine Sonderstellung einnehmenden Methyljodid am grössten ist und die um so geringer wird, je höher das Molekulargewicht des betreffenden Alkyljodids ist.

Die Verhältnisse der in dieser und in einer früheren Abhandlung mitgeteilten Affinitätswerte der Alkyljodide sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich, in welcher abwechslungsweise Propyl- und Äthyljodid = 1 gesetzt wird.

Alkyljodid	Natriumphenylat in				Natrium in			
	Methylalkohol		Äthylalkohol		Methylalkohol		Äthylalkohol	
Methyljodid	8·45	3·78	13·0	5·04	16·31	6·51	36·13	12·66
Äthyljodid	2·24	1	2·58	1	2·51	1	2·85	1
Propyljodid	1		1		1		1	

Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumverbindung der Kresole.

Nachstehende Versuche sind angestellt worden, um zu sehen, ob bei den drei verschiedenen Kresolen die Stellung des Hydroxyls zum Methyl einen erkennbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung ausübt.

Versuch 1.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natrium-*o*-Kresylat, einfach n.-Methyljodid. } in Äthylalkohol.

Temperatur 20°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·90	0·00	—
80	19·65	4·25	0·002827
100	18·90	5·00	0·002767
120	18·25	5·65	0·002698
		Mittel:	$k_{(20)}$ = 0·002764

[1]) Diese Zeitschr. 4, 273.

Versuch 2.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natrium-}o\text{-Kresylat}\\ \text{einfach n.-Methyljodid.}\end{array}\right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	22·60	0·00	—
30	18·22	4·38	0·008863
50	16·20	6·40	0·008740
70	14·55	8·05	0·008745

Mittel: $k^{(30)} = 0·008782$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
20°	0·002764	0·002690	− 2·77
30°	0·008782	0·009031	+ 2·77

Versuch 3.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natrium-}m\text{-Kresylat}\\ \text{einfach n.-Methyljodid}\end{array}\right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 20°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·35	0·00	—
80	19·03	4·32	0·003038
100	18·17	5·18	0·003051
120	17·55	5·80	0·002948

Mittel: $k^{(20)} = 0·003012$

Versuch 4.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natrium-}m\text{-Kresylat}\\ \text{einfach n.-Methyljodid}\end{array}\right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	21·57	0·00	—
30	17·25	4·32	0·009674
50	15·17	6·40	0·009777
60	14.42	7·15	0·009574

Mittel: $k^{(30)} = 0·009675$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)}\, 10^{0.0526\,(t)}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
20	0·003012	0·002947	— 2·23
30	0·009675	0·009894	+ 2·30

Versuch 5.

Gleiche Volumina $\left\{ \begin{array}{l} \text{einfach n.-Natrium-}p\text{-Kresylat} \\ \text{einfach n.-Methyljodid.} \end{array} \right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 20°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	23·96	0·00	—
60	20·10	3·86	0·003339
80	19·07	4·89	0·003343

Mittel: $k^{(20)} = 0{\cdot}003341$

Versuch 6.

Gleiche Volumina $\left\{ \begin{array}{l} \text{einfach n.-Natrium-}p\text{-Kresylat} \\ \text{einfach n.-Methyljodid.} \end{array} \right\}$ in Äthylalkohol.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	22·35	0·00	—
30	17·12	5·23	0·01139
50	14·90	7·45	0·01119
70	13·22	9·13	0·01104

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}01117$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} . 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
20°	0·003341	0·003334	— 0·21
30°	0·01117	0·001119	+ 0·18

Aus vorstehenden sechs Versuchen ergiebt sich zunächst, dass die Umsetzung des Jodmethyls mit den verschiedenen Natriumkresolen sich etwas rascher vollzieht, als bei Natriumphenylat. Gerade so wie durch den Eintritt eines negativen Radikals (der Nitrogruppe oder eines Halogens) der saure Charakter des Phenols sich erhöht, ebenso vermindert er sich durch den Eintritt der positiven Methylgruppe, was sich im vorliegenden Falle durch die weniger feste Bindung des Natriums äussert. — Der Einfluss der Stellung der Methylgruppe zum Hydroxyl ist durch die gefundenen Koeffizienten deutlich erkennbar. Die Geschwindigkeitskonstante ist beim Parakresol am grössten, bei der Orthoverbindung am kleinsten, während sie bei der Metaverbindung sich genau in der Mitte befindet.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

M. Conrad und C. Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.

Sechste Abhandlung.

Über die Geschwindigkeit des Verlaufes der Acetessigsäuresynthesen.

Allgemeines über Acetessigsäure- und Malonsäuresynthesen.

Trotzdem die vor einer Reihe von Jahren von Limpach und Conrad[1]) angegebene Methode der Darstellung einfach und zweifach organisch substituierter Acetessigester und Malonsäureester allgemeine Verwendung gefunden hat, sind doch die Ansichten über den Mechanismus der hierbei verlaufenden Reaktionen noch nicht vollständig geklärt.

Zuerst erhebt sich die Frage, ob die beim Zusammenbringen von Acetessigester beziehungsweise Malonsäureester mit einer äquimolekularen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung sich vollziehende Umsetzung eine totale oder partielle ist, mit anderen Worten, ob die gesamte Menge des betreffenden Esters sich in die Natriumverbindung umwandelt oder ob neben dieser auch noch die ursprünglichen Ingredienzen in gewissen Quantitäten vorhanden sind.

Ferner wird von verschiedenen Forschern die Existenz eines Dinatriumacetessigesters und Dinatriummalonsäureesters als feststehend angenommen[2]). Es ist zwar von J. Wislicenus in seiner für die Acetessigestersynthesen grundlegenden Arbeit[3]) der Nachweis geliefert worden, dass durch Einwirkung von Natrium auf Acetessigester bei Gegenwart von Benzol oder Äther nur eine Mononatriumverbindung dargestellt werden kann. Hierdurch ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch Vermischen von 1 Molekül Ester mit 2 Molekülen in Alkohol gelöstem Natriumäthylat eine Dinatriumverbindung entsteht; ja man findet sogar

---

[1]) Ann. **192**, 153 und **204**, 129.

[2]) Bischoff und Rach, Ber. **17**, 2782; ferner Erlenmeyers Lehrbuch der org. Chemie **2**, 141.

[3]) Ann. **186**, 184.

die Ansicht vertreten[1]), dass beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Ester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung neben der Mononatriumverbindung noch eine grössere oder geringere Menge Dinatriumverbindung neben freiem Ester existiert.

Erwägt man die nahezu quantitativen Ausbeuten von einer Reihe mono- und dialkylsubstituierter Acetessigsäure- und Malonsäureester, welche bei der üblichen Darstellungsweise erzielt werden, so dürfte in Bezug auf die erste Frage kaum ein Zweifel bestehen, dass die Umsetzung von Natriumäthylat und Ester mindestens eine annähernd vollständige ist. Einwenden lässt sich dagegen allerdings, dass die Synthese von Acidylestern mittelst Säurehaloide und Natriumester meist nur bei Abwesenheit von Alkohol gelingt. Allein in diesem Falle lässt sich der Verlauf der Reaktion doch auch im Sinne einer totalen Umsetzung erklären. Man kann annehmen, dass das Säurehaloid zunächst auf den als Lösungsmittel dienenden Alkohol wirkt und dass die hierbei freiwerdende Halogenwasserstoffsäure aus der Natriumverbindung den freien Ester regeneriert. Nach dieser Anschauung müsste ein Säurehaloid, dessen Umsetzungsgeschwindigkeit mit Alkohol einem anderen Temperaturgesetz als die mit Natriumacetessigester folgen würde, bei einer gewissen Temperatur zur gewünschten Synthese eines Acidylessigesters führen. Wir können in der That eine derartige Beobachtung anführen. Vor einiger Zeit berichtete Pinner[2]), dass es ihm nicht gelungen sei Acetmalonsäureester darzustellen, als er in gebräuchlicher Weise Natriumäthylatlösung mit Acetessigester und Chlorkohlensäureester vermischte und dann bis zum Eintritt der Neutralität erwärmte. Er konnte also im Gegensatz zur Angabe von Conrad und Guthzeit[3]) eine frühere Bemerkung von Wislicenus[4]) bestätigen. Das Fehlschlagen dieses Versuches hat offenbar seinen Grund darin, dass Chlorkohlensäureester sich bei höherer Temperatur sehr rasch mit Alkohol zu Äthylkarbonat und Salzsäure umsetzt. Kühlt man mit Wasser und vermeidet sorgfältig jede Erwärmung, so vollzieht sich die Bildung von Äthylkarbonat nur sehr langsam, während die Synthese des Acetmalonsäureesters nach Verlauf weniger Stunden in sehr befriedigender Weise gelingt. Durch Pinners Bemerkung veranlasst, haben wir die betreffenden Versuche mehrmals wiederholt und erhielten dabei durch-

---

[1]) Paal und Hörmann Ber. **22**, 3225.
[2]) Ber. **22**, 2617.
[3]) Ann. **214**, 35.
[4]) Ann. **192**, 159.

schnittlich aus 26 g Acetessigester 25 g Acetmalonsäureester, der bei 100 mm Druck zwischen 175° bis 178° siedete[1]).

Die zweite Frage, ob bei der Einwirkung gleicher Moleküle Natriumäthylat und Acetessigester beziehungsweise Malonsäureester nicht neben einer grösseren oder geringeren Menge Mononatriumverbindung auch noch die Dinatriumverbindung und unverändertes Ester vorhanden ist, lässt sich unseres Erachtens ebenfalls leicht beantworten. Bei der Darstellung von Äthyl- und Propylacetessigsäure- oder Malonsäureester hat der eine von uns noch niemals auch nur eine Spur eines dialkylsubstituierten Esters nachweisen können, was doch sicher hätte der Fall sein müssen, wenn eine Dinatriumverbindung in dem Reaktionsgemisch vorhanden gewesen wäre. Gegen diese Behauptung lässt sich der Einwand erheben, dass bei einer Reihe anderer Synthesen ausser den erwarteten Monosubstitutionsprodukten auch disubstituierte Ester erhalten werden. Es sei hier erinnert an die Synthesen mittelst Benzylchlorid[2]), Nitrobenzylchlorid[3]), Phenacylbromid[4]), Xylylbromid[5]), Nitrobenzylchlorid[6]), Dinitrobrombenzol[7]), Triphenylmethylbromid[8]), Phtalyldichlorid[9]) u. s. w. Überblicken wir alle diese Fälle, so zeigt sich, dass beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Ester und Natriumäthylat nur dann zweifach organisch substituierte Verbindungen entstehen, wenn das einzuführende Radikal saurer Natur ist. Diese Thatsache ist aber auch ohne Zuhilfenahme der Existenz eines Dinatriumesters zu erklären. Durch die ausgedehnten Untersuchungen über Acetessigester[10]), Malonsäureester[11]), Cyanessigester[12]), Desoxybenzoin[13]) und Nitroethane[14]) steht unzweifelhaft fest, dass bei Eintritt zweier Karbonylgruppen, einer Nitrogruppe oder ganz allgemein bei Einführung eines oder mehrerer stark negativer Radikale in das Methan dessen Wasserstoffatome gelockert und durch Metalle ersetzbar werden. Wenn nun der saure Charakter des Methans von der Natur und der Anzahl negativer Substituenten abhängt, so ist klar, dass derselbe sich noch mehr ausprägen wird, sobald man noch ein weiteres Wasserstoffatom durch ein saures Radikal ersetzt. Es wird also beispielsweise beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Nitrobenzylchlorid,

---

[1]) Ebenso glatt vollzieht sich die Bildung von Di- (Nitrobenzoyl)malonsäureester aus Natriummalonsäureester und Nitrobenzoylchlorid bei Gegenwart von Alkohol, Bischoff und Rach, Ber. **17**, 2796.

[2]) Ann. **239**, 97. [3]) Ber. **20**, 434. [4]) Ber. **22**, 3225. [5]) Ber. **23**, 109. [6]) Ber. **17**, 2788 und Ann. **239**, 102. [7]) Ann. **220**, 130 und Ber. **21**, 2470. [8]) Ann. **227**, 111. [9]) Ann. **242**, 27. [10]) Ann. **186**, 161. [11]) Ann. **204**, 127. [12]) Ber. **20**, R. 563. [13]) Ber. **20**, 534, 2944 und **21**, 1291. [14]) Ann. **171**, 1.

Malonsäureester und Natriumäthylat der entstehende Nitrobenzylmalonsäureester sofort dem noch unveränderten und weniger sauren Malonsäureester das Natrium ganz oder teilweise entziehen und dadurch die Bildung eines disubstituierten Esters verursachen. Durch Einführung negativer Elemente oder Elementengruppen können sich ferner die sauren Eigenschaften des Acetessigsäure- oder Malonsäureesters soweit erhöhen, dass deren Natriumverbindung sich mit Alkylhaloiden selbst bei höherer Temperatur erst nach längerer Zeit oder überhaupt gar nicht mehr umsetzt. Die Ansicht, dass im Acetessigsäure- und Malonsäureester ein zweites Radikal nahezu mit derselben Leichtigkeit wie das erste einführbar ist[1]), muss entschieden als unrichtig bezeichnet werden. Die Haftenergie des Natriums ist beim Acetylentetrakarbonsäureester, Acetsuccinsäureester, Dikarboxylglutaconsäureester, Acetyl- und Monochloracetessigsäureester grösser als bei den alkylsubstituierten Estern.

Für das Gelingen der Synthese solcher Ester, in denen die zwei Methinwasserstoffatome durch verschiedene Reste ersetzt werden sollen, ist es demnach keineswegs einerlei, welcher derselben zuerst eingeführt wird[2]). Beispielsweise wird man bei der Darstellung des Benzyläthylacetessigesters am raschesten und sichersten zum Ziele gelangen, wenn man vom Äthyl- und nicht vom Benzylacetessigester ausgeht.

Für eine Reihe von Synthesen kommt ferner die Frage in Betracht, ob man hiezu die Malonsäure- oder Ketonsäuremethode zur Anwendung bringen soll. Der eine von uns hat früher[3]) darauf hingewiesen, dass das Acetyl die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Methans mehr erleichtert als die Karboxyäthylgruppe, und dies dadurch begründet, dass Aldehyde und Ketone sich bei niedrigerer Temperatur chlorieren und bromieren lassen als die ihnen entsprechenden Fettsäuren, und dass ferner die Aldehyde sich leichter mit Acetessigsäureester als mit Malonsäureester kondensieren[4]). Daraus wurde weiter gefolgert, dass im Chlor- und Bromlävulinsäureester das Halogenatom sich in der β-Stellung befindet, was durch die Untersuchungen von Wolff[5]) eine experimentelle Bestätigung fand. — Da demnach Acetyl im allgemeinen negativer wirkt als Karboxyäthyl, so lässt sich vermuten, dass das Natrium im Acetessigester fester gebunden ist als im Malonsäureester. In seiner Abhandlung: „Über die Schätzung von Haftenergien des Natriums an organischen Resten" zeigte Wislicenus[6]) gemeinschaftlich mit Hantzsch thatsächlich, dass die Umsetzungen am Natriummalonsäureester minde-

---

[1]) Ber. **20**, 2948. [2]) Ber. **23**, 627. [3]) Ber. **19**, 43. [4]) Claisen, Ann. **190**, 323. [5]) Ber. **20**, 425, Ann. **229**, 266, **260**, 79. [6]) Ann. **212**, 249.

stens zehnmal rascher verlaufen als bei Natriumacetessigester. Conrad und Guthzeit führten ferner den Nachweis[1]), dass in der Natriumverbindung des Chlormalonsäureesters das Metallatom durch organische Reste substituierbar ist, während dies bei Natriumchloracetessigester nicht der Fall ist.

Von besonderem Interesse war uns das Verhalten des Benzoylessigesters. Dadurch, dass die positive Methylgruppe des Acetyls durch das negative Phenyl ersetzt ist, muss der saure Charakter des Esters erhöht, folglich die Umsetzungsgeschwindigkeit seiner Natriumverbindung vermindert werden.

Über den Verlauf der Synthese zweifach organisch substituierter Ester aus einfach organisch substituierten lassen sich ebenfalls allgemeine Regeln aufstellen. Vorher haben wir erwähnt, dass durch den Eintritt negativer Elemente oder Elementengruppen die betreffenden Ester so stark sauer werden können, dass deren Natriumverbindung sich nur langsam resp. gar nicht mehr mit organischen Haloidverbindungen umsetzen. Daraus folgt umgekehrt, dass in Estern, die ein einwertiges positives Radikal, z. B. ein Alkyl, enthalten, das Natrium sehr locker gebunden ist. Diese Voraussetzung wurde beim Äthylacetessigester schon von Wislicenus[2]) bestätigt und ist durch die im folgenden mitgeteilten Versuche für durchaus gültig befunden worden. Als wir uns hiervon überzeugt hatten, trat uns sofort ein anderes Problem zur Lösung entgegen. Es war nämlich zu untersuchen, in welchem Grade die verschiedenen Alkylgruppen den sauren Charakter der obengenannten Substanzen verändern. Endlich blieb uns noch die Aufgabe, die Affinitätseigenschaften der Alkyle, der halogenen Elemente sowie des Kaliums und Natriums numerisch festzustellen und sie mit den bei der Ätherbildung gewonnenen Resultaten in Vergleich zu ziehen. Zur Beantwortung dieser verschiedenen Fragen mussten wir aber konstatieren, dass die Verhältnisse der gefundenen Affinitätskonstanten innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Temperatur sind, d. h. dass alle diese verschiedenen aber analogen Reaktionen bei gleichen Konzentrationsverhältnissen von einem gemeinsamen Temperaturgesetz beherrscht werden.

Einwirkung von Natriumäthylat auf die Ester zweibasischer Säuren.

Ehe wir diese Arbeiten beginnen konnten, mussten wir uns vergewissern, dass die Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetessigsäure- und Malonsäureester ausschliesslich im Sinne folgender Gleichungen:

---

[1]) Ber. 16, 1554, Ann. 214, 68. [2]) Ann. 212, 248.

$$CH_3CO - CH_2 . COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$CH_3 - CO - CHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

und

$$C_2H_5OOC - CH_2 . COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$C_2H_5OOC - CHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

stattfindet. Nach den zahlreichen und mannigfaltigen in dieser Richtung ausgeführten Versuchen verläuft zweifelsohne die Reaktion grösstenteils in der angedeuteten Weise. Allein bei der Bestimmung von Affinitätskoeffizienten wirkt jede auch noch so unbedeutende Nebenreaktion störend. Nachdem wir wissen, dass Acetessigester durch Natriumäthylat bei höherer Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung erleidet[1]) und Natriummalonsäureester bei 120—140° zu Phloroglucintrikarbonsäureester sich kondensiert[2]), lag die Vermutung nahe, dass bereits bei Zimmertemperatur, wenn auch in geringem Masse, dieselben Vorgänge sich vollziehen. Bei der Bestimmung der Affinitätskonstanten ist ausserdem zur Vermeidung der Reaktionswärme eine stärkere Verdünnung wie beim Verfahren von Conrad und Limpach erforderlich, was ebenfalls von schädlichem Einfluss sein dürfte. Wir fanden, dass die Acetessigester nur wenig, Malonsäureester dagegen sehr bedeutend verändert wird. Dies veranlasste uns, auch das Verhalten der Oxalsäure- und Bernsteinsäureester zu Natriumäthylat in den Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen. Hierbei ergab sich, dass beim Vermischen des Oxalsäureesters mit Natriumäthylatlösung die alkalische Reaktion derselben so schnell verschwindet, dass selbst in verdünnten Lösungen eine genauere Bestimmung unmöglich war. Die beim Malonsäure- und Bernsteinsäureester erzielten Resultate finden sich in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Reaktionsgemisch { 30 ccm n.-Natriumäthylat
30 ccm n.-Malonsäureester
540 ccm Alkohol

Summa 600 ccm, davon je 100 ccm pipettiert.

Temperatur 0°; Verdünnung $v = 20$ ($m = 10$).

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{10}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	21·35	0·00	—
140	17·72	3·63	0·01713
230	15·90	5·45	0·01745

Mittel: $k^{(0)} = 0·01729$

[1]) Ann. **186**, 193.
[2]) Ber. **18**, 3457.

Reaktionsgemisch { 30 ccm n.-Natriumäthylat
30 ccm n.-Malonsäureester
540 ccm Alkohol.

Temperatur 18°; Verdünnung $v = 20$ $(m = 10)$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{10}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	20·23	0·00	—
20	17·05	3·18	0·1152
50	13·71	6·52	0·1175
80	11·37	8·86	0·1203

Mittel: $k_{(18^\circ)} = 0{\cdot}1176$

Reaktionsgemisch { 30 ccm n.-Natriumäthylat
30 ccm n.-Bernsteinsäureester
540 ccm Alkohol.

Temperatur 0°; Verdünnung $v = 20$ $(m = 10)$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{10}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	21·80	0·00	—
940	18·25	3·55	0·002372
2270	14·70	7·10	0·002440
2700	14·00	7·80	0·002366

Mittel: $k_{(0^\circ)} = 0{\cdot}002393$

Reaktionsgemisch { 30 ccm n.-Natriumäthylat
30 ccm n.-Bernsteinsäureester
540 ccm Alkohol.

Temperatur 18°; Verdünnung $v = 20$ $(m = 10)$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{10}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	22·30	0·00	—
173	17·40	4·90	0·01824
295	15·12	7·18	0·01804

Mittel $k_{(18^\circ)} = 0{\cdot}01814$

Anmerkung. Die Versuche sind ebenso ausgeführt und berechnet wie in der Abhandlung: „Über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung“ diese Zeitschr. 5, 291.

Bernsteinsäure : Malonsäure bei 0° = 1 : 7·2

Bernsteinsäure : Malonsäure bei 18° = 1 : 6·5

Die regelmässige Abnahme der alkalischen Reaktion in obigen Gemischen lässt sich am einfachsten auf eine Verseifung zurückführen, die das in dem angewandten 99·6prozentigen Alkohol enthaltene Wasser veranlasst. Gemäss der Gleichung:

$$C_2H_5OOC-(CH_2)_x-COOC_2H_5+NaOC_2H_5+H_2O=$$
$$C_2H_5OOC-(CH_2)_x-COONa+2\,C_2H_5OH$$

benötigen die in 600 ccm gelösten 4·8 g Malonsäureester oder die 5·22 g Bernsteinsäureester 0·54 g Wasser, d. i. den vierten Teil der wirklich vorhandenen Wassermenge.

Vor einiger Zeit hat A. Wiens[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass Malonsäureester gelöst in 4—5 Teilen Alkohol durch eine verdünnte, nicht mehr als 7prozentige Kaliumäthylatlösung in das Kaliumsalz des sauren Esters verwandelt wird. Er findet diese Beobachtung in einem gewissen Widerspruch zu den Angaben Conrads, wonach durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Malonsäureester der Natriummalonsäureester entsteht.

Dass dieser sich wirklich bildet, ist durch den überaus glatten Verlauf zahlreicher Synthesen, die mit diesem Präparate ausgeführt worden sind, nichts weniger als zweifelhaft. Dieser scheinbare Widerspruch wird gehoben, wenn man erwägt, dass Conrad bei den Synthesen eine nicht so stark mit Alkohol verdünnte Lösung anwendet, und dass er ferner unmittelbar nach dem Vermischen des Natriumäthylats mit Malonsäureester die betreffende organische Haloidlösung zur Einwirkung bringt.

Ganz im Gegensatz zu diesen Beobachtungen steht eine Angabe von Michael[2]), wonach die Natriumverbindungen des Methintrikarbonsäureesters und Acetmalonsäureesters in Wasser leicht und unverändert löslich sein sollen. Es wäre recht wünschenswert, wenn Herr Michael die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung mit Benutzung unserer titrimetrischen Methode anstellen und veröffentlichen wollte. Zwischen den früher von Reicher[3]) und jetzt von uns angestellten Versuchen lassen sich Beziehungen finden, die in ihrer Verallgemeinerung zu dem Satze führen, dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die der Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit der Stärke der Säure zunimmt. Die leichte Zersetzbarkeit des Malonsäureesters bereitete leider der Ausfüh-

---

[1]) Ann. **253**, 289.

[2]) Journ. f. pr. Chem. **37**, 467.

[3]) Ann. **228**, 326.

rung der von uns projektierten Arbeit so viele Hindernisse, dass wir dieselbe aufgeben und uns auf das Studium der Ketonsäureester beschränken mussten.

Wie wir durch Titrieren feststellen konnten, bleibt eine Mischung von normalem Natriumäthylat mit normal Acetessigester oder Benzoylessigester bei 0° 4—6 Stunden lang ohne jegliche Veränderung und selbst bei Zimmertemperatur ist die Zersetzung so minimal, dass wir sie vollständig für unsere Zwecke vernachlässigen konnten. Wir fügen nachstehende Tabelle als Beleg hierfür bei:

Gleiche Volumina { zweifach n.-Natriumäthylat / einfach n.-Acetessigester.

Zimmertemperatur (ungefähr 12°).

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'
0	49·40	0·00
930	49·07	0·33
2530	48·93	0·47

Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Verlaufes der Acetessigestersynthesen.

Die Acetessigestersynthesen vollziehen sich bei gehöriger Verdünnung verhältnismässig langsam und bei Temperaturen, die leicht zu erreichen und längere Zeit hindurch bis auf $^1/_{10}$ Grad konstant zu erhalten sind. Da die Natriumverbindung der untersuchten Acetessigester in alkoholischer oder wässeriger Lösung alkalisch reagiert, so konnte die Grösse der Einwirkung der Alkylhaloide mittelst $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäurelösung genau acidimetrisch festgestellt werden. Als Indikator verwendeten wir Lakmustinktur, da sich das Phenolphtalein in diesem Falle nicht bewährte. Die Natriumäthylatlösung bereiteten wir uns durch Eintragen von blankem und sorgfältig abgepresstem Natrium in 99·6prozentigem Alkohol (aus der Spritfabrik von Kahlbaum). Die Lösung wurde mit demselben Alkohol so weit verdünnt, bis sie genau 23 g Natrium pro Liter enthielt. Desgleichen stellten wir uns eine *n* fachnormale Alkylhaloid- und Acetessigesterlösung dar. Wenn wir in den folgenden Tabellen angeben, dass gleiche Volumina normale Natrium- Acetessigester und einfach normale Alkylhaloide zusammengebracht wurden, so geschah dies in folgender Weise. Wir pipettierten z. B. 50 ccm normales Natriumäthylat, 25 ccm doppeltnormalen Acetessigester und 25 ccm doppeltnormales Alkylhaloid in eine reine und trockene Flasche, schüt-

telten und gaben von dieser Mischung je 10 ccm in kleinere, aber gleiche Flaschen von etwa 25 ccm Inhalt.

Im übrigen verfuhren wir genau so, wie wir es in unserer Abhandlung über die Geschwindigkeit der Ätherbildung ausführlich beschrieben haben [1]).

Durch den Verlauf der in diesen und den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche kamen wir zunächst zu denselben Resultaten, wie bei der Ätherbildung:

1) Der Affinitätskoeffizient $\varkappa$ ist konstant, d. h. man kann einen beliebigen Moment nach der Mischung der drei Ingredienzien (Natriumäthylat, Acetessigester und Alkylhaloid) zur Bestimmung von $\varkappa$ wählen, mit anderen Worten, die bei der Umsetzung entstehenden Produkte sind innerhalb einer Versuchsreihe von keinem nachweisbaren Einflusse.

2) Eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Mengen des Alkylhaloids wirkt wesentlich nur im Sinne des Guldberg-Waageschen Gesetzes (siehe Versuch 24 und 25).

3) Zwischen dem Affinitätskoeffizienten und der Temperatur wenigstens innerhalb der Grenzen von 0° bis 30° findet eine durch die Gleichung

$$\varkappa^{t} = \varkappa^{t'} 10^{a(t-t')}$$

darstellbare Beziehung statt. Zur Ermittelung der Grösse a, welche nach der eben erwähnten Gleichung den Wert

$$\frac{\log \varkappa^{(t)} - \log \varkappa^{(t')}}{t - t'}$$

besitzt, benützten wir den früher schon eingeschlagenen Weg, indem wir aus je zwei bei verschiedener Temperatur erhaltenen Koeffizientenmitteln den Wert von a berechneten. Wir erhielten auf diese Weise aus 13 Versuchen 8 sehr nahestehende Werte für a, die als arithmetisches Mittel die Zahl 0·0462 ergaben, so dass das Temperaturgesetz lautet:

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} 10^{0 \cdot 0462 (t-t')}.$$

Hierbei ist bemerkenswert, dass dieses Temperaturgesetz sowohl bei Acetessigsäure- und Benzoylessigsäureester sowie bei deren Monosubstitutionsprodukten seine Gültigkeit behauptet. Berücksichtigt man unsere Erfahrungen bei der Ätherbildung, so liegt der Schluss nahe, dass analoge Reaktionen demselben Temperaturgesetz unterworfen sind.

In dieser Abhandlung finden sich folgende Untersuchungen:

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 452; **4**, 277.

I. Einwirkung von Alkyljodiden auf Acetessigsäureäthylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.
C) Propyljodid.

II. Einwirkung von Alkyljodiden auf Acetessigsäuremethylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.
C) Propyljodid.

III. Einwirkung von Äthyljodid auf Methylacetessigsäureäthylester.

IV. Einwirkung von Alkyljodiden auf Äthylacetessigsäureäthylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.
C) Propyljodid.

V. Einwirkung von Alkyljodiden auf Heptylacetessigsäureäthylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.

VI. Einwirkung von Alkyljodiden auf Allylacetessigsäureäthylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.

VII. Einwirkung von Äthyljodid auf Benzylacetessigsäureäthylester.

VIII. Einwirkung von Alkyljodiden auf Benzoylessigsäureäthylester.
A) Methyljodid.
B) Äthyljodid.

I. Einwirkung von Alkyljodiden auf Acetessigsäureäthylester.

A) Methyljodid.

Versuch 1.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / einfach n.-Methyljodid } in Äthylalkohol.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	20·82	0·00	—
80	17·12	3·70	0·003241
150	15·03	5·79	0·003083
300	11·52	9·30	0·003231

Mittel: $k^{(0)} = 0·003185$

Versuch 2.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / einfach n.-Methyljodid

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	19·43	0·00	—
30	13·04	6·39	0·02101
40	11·77	7·66	0·02093

Mittel: $k^{(18)} = 0·02097$

Versuch 3.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / einfach n.-Methyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	16·03	0·00	—
15	11·58	4·45	0·03996
20	10·50	5·53	0·04107
30	8·98	7·05	0·04081

Mittel: $k^{(24)} = 0·04061$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} . 10^{0.0462\,(t-t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·003185	0·003145	— 1·27
18°	0·02097	0·02134	+ 1·73
24°	0·04061	0·04040	— 0·52

B) Äthyljodid.

Versuch 4.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / einfach n.-Äthyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	24·10	0·00	—
100	21·12	2·98	0·001463
110	20·90	3·20	0·001444
120	20·58	3·52	0·001478

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}001462$

Versuch 5.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / einfach n.-Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·42	0·00	—
70	19·85	3·57	0·002742
95·5	18·82	4·60	0·002732

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}002737$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} . 10^{0.0462\,(t-t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
24°	0·001462	0·001454	− 0·55
30°	0·002737	0·002753	+ 0·55

C) Propyljodid.

Versuch 6.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / zweifach n.-Propyljodid.

Temperatur 24°

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23.77	48.77	—
180	19.90	44.90	0.0005270
300	17.75	42.75	0.0005335
400	16.41	41.41	0.0005169

Mittel: $k^{(24)} = 0.0005258$

Versuch 7.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigester / zweifach n.-Propyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23.94	48.94	—
100	19.86	44.86	0.0009970
150	18.23	43.23	0.0009885
200	16.77	41.77	0.0009879

Mittel: $k^{(30)} = 0.0009911$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} \cdot 10^{0.0462\,(t-t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
24°	0.0005258	0.0005247	— 0.21
30°	0.0009911	0.0009933	+ 0.23

II. Einwirkung von Alkyljodiden auf Acetessigsäuremethylester.

Conrad und Epstein haben Ber. **20**, 3057 bewiesen, dass Acetessigsäuremethylester durch eine Lösung von *Na* in Äthylalkohol teilweise in den Äthylester umgewandelt wird. Infolgedessen wurde hier als Lösungsmittel durchaus Methylalkohol verwendet.

A) Methyljodid.

Versuch 8.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigsäuremethylester / einfach n.-Methyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	19·60	0·00	—
20	14·42	5·18	0·02291
40	11·40	8·20	0·02293
60	9·45	10·15	0·02283

Mittel $k^{(24)} = 0·02289$

B) Äthyljodid.

Versuch 9.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigsäuremethylester / zweifach n.-Äthyljodid

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{1}{\vartheta'} \left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'} \right]$
0	23·50	48·50	—
60	19·05	44·05	0·001899
120	15·60	40·60	0·001934
240	10·87	35·87	0·001956

Mittel $k^{(30)} = 0·001930$

C) Propyljodid.

Versuch 10.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumacetessigsäuremethylester / zweifach n.-Propyljodid

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'} \left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'} \right]$
0	24·32	49·32	—
160	18·85	43·85	0·0008592
260	16·22	41·22	0·0008678
280	15·87	40·87	0·0008535

Mittel $k^{(30)} = 0·0008602$

III. Einwirkung von Äthyljodid auf Methylacetessigäthylester.

Versuch 11.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriummethylacetessigester
zweifach n.-Äthyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·00	47·00	—
30	16·62	41·62	0·005295
50	14·17	39·17	0·005152
60	13·08	38·08	0·005145

Mittel $k^{(24)} = 0·005198$

IV. Einwirkung von Alkyljodiden auf Äthylacetessigsäureäthylester.

A) Methyljodid.

Versuch 12.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumäthylacetessigester
einfach n.-Methyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A^{1)}}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	22·80	0·00	—
25	18·95	3·85	0·009188
50	16·25	6·55	0·009110
80	13·85	8·95	0·009129

Mittel: $k^{(0)} = 0·009142$

B) Äthyljodid.

Versuch 13.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumäthylacetessigester
zweifach n.-Äthyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·50	46·50	—
40	17·90	42·90	0·002562
80	15·00	40·00	0·002616
120	12·60	37·60	0·002680

Mittel: $k^{(18)} = 0·002619$

[1]) Da die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr rasch verläuft, wurde das Gemisch auf 0° abgekühlt. Zur Bestimmung von A wurden aus einer ebenso behandelten halb normalen Natriumäthylatlösung 10 ccm pipettiert und durch Titrierung gefunden, dass $A = 25·77$ statt 25 war.

Versuch 14.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumäthylacetessigester / zweifach n.-Äthyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·39	46·39	—
25	17·15	42·15	0·005002
50	13·90	38·90	0·005101
100	9·80	34·80	0·004932

Mittel $k^{(24)} = 0{\cdot}005012$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} . 10^{0.0462\,(t - t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} . 100$
18°	0·002619	0·002633	+ 0·54
24°	0·005012	0·004985	— 0·54

C) Propyljodid.

Versuch 15.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumäthylacetessigester / zweifach n.-Propyljodid

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·44	47·44	—
30	17·83	42·83	0·004260
40	16·70	41·70	0·004160
50	15·62	40·62	0·004140

Mittel $k^{(30)} = 0{\cdot}004187$

V. Einwirkung von Alkyljodiden auf Heptylacetessigsäureäthylester.

A) Methyljodid.

Versuch 16.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumheptylacetessigester / einfach n.-Methyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}$[1] $\cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·65	0·00	—
30	18·98	4·67	0·008774
60	16·08	7·57	0·008393

Mittel $k^{(0)}$ = 0·008584

B) Äthyljodid.

Versuch 17.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumheptylacetessigester / zweifach n.-Äthyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·00	48·00	—
30	18·25	43·25	0·004237
60	14·83	39·83	0·004205
80	13·00	38·00	0·004213

Mittel: $k^{(24)}$ = 0·004218

VI. Einwirkung von Alkyljodiden auf Allylacetessigsäureäthylester.

A) Methyljodid.

Versuch 18.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumallylacetessigester / einfach n.-Methyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}$[2] $\cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·65	0·00	—
40	19·70	3·95	0·005461
80	16·87	6·78	0·005474

Mittel: $k^{(0)}$ = 0·005468

[1] $A = 25·30$, weil bei 0° pipettiert. [2] Bei 0° pipettiert, daher $A = 25·77$. Vgl. Anm. zu Versuch 12.

B) Äthyljodid.

Versuch 19.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumallylacetessigester / zweifach n.-Äthyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·20	48·20	—
40	18·77	43·77	0·002883
80	15·55	40·55	0·002846
120	12·92	37·92	0·002878

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}002869$

Versuch 20.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumallylacetessigester / zweifach n.-Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·07	47·07	—
25	17·32	42·32	0·005444
50	13·82	38·82	0·005512
80	11·00	36·00	0·005353

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}005436$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} \cdot 10^{0.0462\,(t-t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
24°	0·002869	0·002870	+ 0·04
30°	0·005436	0·005434	− 0·04

VII. Einwirkung von Äthyljodid auf Benzylacetessigsäureäthylester.

Versuch 21.

Gleiche Volumina { einfach n.-Benzylacetessigester / zweifach n.-Äthyljodid

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·65	48·65	—
30	20·75	45·75	0·002310
40	19·89	44·89	0·002320
50	19·10	44·10	0·002307

Mittel $k^{(24)}$ = 0·002312

VIII. Einwirkung von Alkyljodiden auf Benzoylessigsäureäthylester.

A) Methyljodid.

Versuch 22.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumbenzoylessigester / einfach n.-Methyljodid

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	21·55	0·00	—
160	16·97	4·58	0·001957
260	14·92	6·63	0·001982

Mittel $k^{(0)}$ = 0·001969

Versuch 23.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumbenzoylessigester / einfach n.-Methyljodid

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	20·13	0·00	—
40	14·27	5·86	0·01275
50	13·13	7·00	0·01324

Mittel $k^{(18)}$ = 0·01300

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten
bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(t')} . 10^{0.0462\,(t - t')}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} . 100$
0	0·001969	0·001942	— 1·39
18°	0·01300	0·01318	+ 1·37

B) Äthyljodid.

Versuch 24.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumbenzoylessigester / einfach n.-Äthyljodid }

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} . \frac{1}{\vartheta'} . \frac{x'}{A' - x'}$
0	23·67	0·00	—
80	20·50	3·17	0·002041
90	20·15	3·52	0·002050
101	19·80	3·87	0·002045

Mittel $k^{(30)} = 0·002045$

Versuch 25.

Gleiche Volumina { einfach n.-Natriumbenzoylessigester / zweifach n.-Äthyljodid }

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·08	48·08	—
60	18·70	43·70	0·001915
81	17·12	42·12	0·002052
100	16·35	41·35	0·001939

Mittel $k^{(30)} = 0·001969$

Bei der vergleichenden Zusammenstellung dieser 25 Versuche zeigen sich verschiedene Regelmässigkeiten und gesetzmässige Beziehungen. Wie schon eingangs erwähnt wurde, gilt zwischen 0° bis 30° für Benzoylessigester sowie für Acetessigester und dessen Substitutionsprodukte ein und dasselbe Temperaturgesetz. In Hinsicht auf die Geschwindigkeit der Umsetzung übertrifft das Methyljodid alle übrigen Alkyljodide, und zwar in noch höherem Masse als bei den anderen bisher studierten Fällen. Nachstehende Tabelle, in welcher wir zur Bestimmung der Verhältnisse der Alkylgruppen abwechslungsweise das des Propyls und Äthyls = 1 setzen, giebt eine Übersicht über den Einfluss der verschiedenen Alkyljodide.

Natriumverbindungen von	Methyljodid		Äthyljodid		Propyljodid
Acetessigsäureäthylester	27·8		1		—
		77		2·77	1
Acetessigsäuremethylester	22·4		1		—
		50·4		2·24	1
Äthylacetessigester	23·6		1		—
		53		2·25	1
Heptylacetessigester	26·1		1		—
Allylacetessigester	24·5		1		—
Benzoylessigester	23·6		1		—

Unsere früheren Untersuchungen über die Ätherbildung dagegen ergaben:

Eine Lösung von	Methyljodid		Äthyljodid		Propyljodid
Natriummethylat	6·51		1		—
in Methylalkohol		16·31		2·51	1
Natriumäthylat	12·66		1		—
in Äthylalkohol		36·13		2·85	1
Natriumpropylat	14·22		1		—
in Propylalkohol		46·74		3·26	1
Natriumphenylat	3·78		1		—
in Methylalkohol		8·45		2·24	1
Natriumphenylat	5·04		1		—
in Äthylalkohol		13		2·58	1

Um darzuthun, dass ein organischer Rest nicht immer mit der gleichen Leichtigkeit in die verschiedenen Acetessigester und andere ähnliche Verbindungen sich einführen lässt, geben wir zunächst nachstehende Übersicht über die für die Temperatur 24° ermittelten oder berechneten Koeffizienten.

Ketonsäureester	Methyljodid	Äthyljodid	Propyljodid
Acetessigsäureäthylester	0·04040	0·001454	0·0005247
Acetessigsäuremethylester	0·02289	0·001019[1]	0·0004544[1]
Methylacetessigester	—	0·005198	—
Äthylacetessigester	0·1174[1]	0·004985	0·002212[1]
Heptylacetessigester	0·1103[1]	0·004218	—
Allylacetessigester	0·07025[1]	0·002870	—
Benzylacetessigester	—	0·002312	—
Benzoylessigester	0·02495[1]	0·001059[1]	—

Setzen wir zur Bestimmung der Verhältnisse der verschiedenen Natriumketonsäureester dasjenige des Natriumacetessigesters = 100, so ergeben sich, wenn unsere bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche durch Anwendung der Temperaturfunktion vergleichbar gemacht worden sind, folgende Werte:

Ketonsäureester	Methyljodid	Äthyljodid	Propyljodid
Acetessigsäureäthylester	100	100	100
Acetessigsäuremethylester	56·7	70·1	86·6
Methylacetessigester	—	357	—
Äthylacetessigester	291	343	421
Heptylacetessigester	273	290	—
Allylacetessigester	174	197	—
Benzylacetessigester	—	159	—
Benzoylessigester	61·6	70	—

Bei dieser Zusammenstellung fällt zunächst auf, dass die Natriumverbindung des Acetessigsäuremethylesters sich mit Alkylhaloiden viel langsamer umsetzt, als die des Äthylesters. Dabei ist aber in Betracht zu ziehen, dass bei diesen Estern die Lösungsmittel verschieden sind und dass dem Methylalkohol ebenso wie beim Natriumphenylat eine verzögernde Wirkung zuzuschreiben ist.

Setzen wir den Acetessigsäuremethylester = 1 und vergleichen hiermit den Äthylester, so erhält man folgende Verhältnisse:

Alkyljodid	Acetessigsäuremethylester in Methylalkohol	Acetessigsäureäthylester in Äthylalkohol
Methyl	1	1·77
Äthyl	1	1·43
Propyl	1	1·15

[1]) Mit Hilfe der aufgestellten Temperaturfunktion berechneter Koeffizient.

Diese Zahlen führen zu dem in der vorhergegangenen Abhandlung aufgestellten Satze, dass der verzögernde Einfluss des Methylalkohols abnimmt in dem Masse, als das Molekulargewicht des wirksamen Alkyljodids wächst.

Ein Vergleich zwischen Benzoylessigester und Acetessigester ergiebt, dass die Methingruppe des ersteren stärker saure Eigenschaften besitzt und deshalb das Natrium fester gebunden enthält, als die des letzteren. — Ferner ist ersichtlich, dass in den monoalkylsubstituierten Estern das eingeführte Natriumatom viel leichter herausgenommen werden kann, als in dem ursprünglichen Ester. Der Einfluss des Alkyls ist hierbei unverkennbar und äussert sich insofern, als er mit steigendem Molekulargewicht des Alkyls abnimmt. Die Thatsache, dass von den untersuchten einfach-organisch substituierten Estern der Allyl- und Benzylacetessigester die geringste Affinitätskonstante zeigen, lässt sich wohl zu folgendem Satze verallgemeinern: Wird im Methylacetessigester der Wasserstoff des Methyls durch $CH_2 = CH$, C_6H_5 oder einen anderen negativen Rest ersetzt, oder wird im Acetessigester ein Wasserstoffatom der Methingruppe durch irgend ein stark saures Radikal substituiert, so wird das an die Stelle des zweiten Wasserstoffatoms der Methingruppe eingetretene Natriumatom sich mit organischen Haloiden schwieriger umsetzen, als das Natrium des durch einen positiven Rest substituierten Acetessigesters.

Zum Schlusse dieser Abhandlung bringen wir noch einige Versuche, die angestellt wurden, um die Beziehungen von Natrium und Kalium, sowie die von Brom und Jod kennen zu lernen.

Versuch 26.

Gleiche Volumina { einfach n.-Kaliumacetessigester / zweifach n.-Propyljodid

Temperatur 30°.

Zeit ϑ	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·80	48·80	—
40	21·42	46·42	0.001359
100	18·54	43·54	0·001412
120	17·50	42·50	0·001399

Mittel $k^{(30)} = 0·001390$

Versuch 27.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Natriumacetessigester}\\ \text{dreifach n.-Propylbromid}\end{array}\right.$

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·45	74·45	—
120	22·62	72·62	0·0002206
140	22·33	72·33	0·0002172

Mittel $k^{(30)} = 0·0002189$

Versuch 28.

Gleiche Volumina $\left\{\begin{array}{l}\text{einfach n.-Kaliumacetessigester}\\ \text{dreifach n.-Propylbromid}\end{array}\right.$

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·24	74·24	—
100	22·10	72·10	0·0003155
120	21·78	71·78	0·0003051
140	21·32	71·32	0·0003149

Mittel: $k^{(30)} = 0·0003118$

Vergleichen wir die im Versuch 26 ermittelten Koeffizienten mit denen des entsprechenden Versuches 7 und setzen den Kaliumacetessigester = 100, so berechnet sich für den Natriumacetessigester 71. Aus Versuch 27 und 28 ergiebt sich das Verhältnis 100 : 70·2. Wir finden also entsprechend den bei der Ätherbildung gewonnenen Resultaten, dass die Umsetzung der Alkylhaloide mit den Kaliumverbindungen sich rascher vollzieht, als mit den Natriumverbindungen. Das Verhältnis zwischen Jod und Brom ergiebt sich aus den Versuchen 7 und 26—29. Setzt man Propyljodid = 100, so berechnet sich für Propylbromid = 22.

Über die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol.

Von

Guido Bodländer.

Über die Beeinflussung, welche die Löslichkeit eines Körpers in Wasser dadurch erfährt, dass in dem Wasser noch ein dritter Körper gelöst ist, liegen zahlreiche experimentelle Angaben vor, ohne dass es bisher gelungen wäre, die einzelnen Thatsachen zu einander in eine gesetzmässige Beziehung zu bringen. Nur für diejenigen Körper, die in wässeriger Lösung nach der Hypothese von Arrhenius elektrolytisch dissociiert werden, hat Nernst[1]) Gesetze abgeleitet, nach welchen sich berechnen lässt, in welcher Weise die Löslichkeit eines solchen Körpers in Wasser durch die Gegenwart eines zweiten, der mit dem ersten ein Jon gemeinsam hat, beeinflusst wird. Diese Gesetze gelten genau nur für verdünnte Lösungen und stimmen angenähert für solche Körper, deren gesättigte Lösungen wenig konzentriert sind, deren Löslichkeit also eine sehr geringe ist, was aus den Versuchen von Nernst[2]) und Noyes[3]) hervorgeht.

Nernst zieht bei seiner Hypothese nur die Löslichkeitsverminderung in Betracht, die sich ergiebt, wenn zwei dissociierbare Körper in einer Lösung enthalten sind, die ein gemeinsames Jon besitzen; nur die nach dem Dissociationsgesetz geforderte Konstanz des Produkts der aktiven Massen der Jonen bewirkt eine Verminderung der Löslichkeit beider Körper. Für die Löslichkeitsverminderung sind also nur der Dissociationsgrad und die dissociierten Anteile entscheidend; die nicht dissociierten Anteile wirken nach der aufgestellten Hypothese nicht auf die Löslichkeit ein, sie sind indifferent und lösen sich in Wasser, welches eine nicht dissociierte oder nicht dissociierbare chemisch nicht einwirkende Verbindung enthält, wie in reinem Wasser.

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372—383. 1889.

[2]) a. a. O.

[3]) Diese Zeitschr 6, 241—267. 1890.

Wäre die letztere Annahme, die nach der Hypothese von Nernst nur „bei nicht zu grosser Konzentration" zulässig ist, allgemein richtig, so dürfte die Löslichkeit eines Salzes in Wasser nicht geändert werden, wenn dem Wasser ein chemisch mit dem Salz nicht reagierender Körper beigemengt wäre, der sich in wässeriger Lösung überhaupt nicht dissociiert und besonders nicht in Jonen zerlegt wird, die mit einem der Jonen des Salzes identisch sind. Ein solcher Körper ist der Alkohol, und es schien wünschenswert zu prüfen, welchen Einfluss ein Zusatz von wechselnden Mengen Alkohol zu Wasser auf dessen Lösungsvermögen für solche Körper ausübt, die in Alkohol nicht löslich sind.

Um Erscheinungen der elektrolytischen Dissociation vollkommen auszuschliessen, wurde zunächst die Löslichkeit eines organischen, also nach den neueren Anschauungen der Dissociation unfähigen Körpers in Gemischen von Alkohol und Wasser untersucht. Unter den wenigen in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen organischen Körpern, die keine Salze sind, erschien der Rohrzucker für eine solche Untersuchung am meisten geeignet, weil er wasserfrei krystallisiert, und weil genaue Bestimmungen über seine Löslichkeit in Gemischen von Alkohol und Wasser vorliegen.

Scheibler[1]) hat Rohrzucker in Alkoholwassergemischen verschiedener Zusammensetzung bis zur Sättigung gelöst und den Gehalt der bei 0°, 14° und 40° gesättigten Lösungen aus dem spezifischen Gewicht der vom Alkohol befreiten Flüssigkeiten berechnet. In der folgenden Tabelle sind die Werte der ersten drei Spalten die von Scheibler für die bei 14° gesättigten Lösungen[2]) angegebenen, die der übrigen Reihen sind von mir aus diesen Zahlen berechnet worden. Das Gewicht von 100 ccm der gesättigten Lösung ergab sich aus deren spezifischem Gewicht nach einer Korrektur, um die Zahlen auf Wasser von 4° zu beziehen; die Differenz gegen den Zuckergehalt giebt die Menge des Lösungsmittels, und dessen Zusammensetzung liess sich aus dem in Volumprozenten angegebenen berechnen.

Da Rohrzucker in absolutem Alkohol unlöslich ist, so wurde als Löslichkeit des Zuckers das Verhältnis desselben zu dem im Lösungsmittel enthaltenen Wasser bezeichnet. Die unter L angegebenen Zahlen für die in 100 g Wasser gelösten Mengen Rohrzucker beweisen, dass

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 343—350. 1872.

[2]) Nur die bei 14° gesättigten Lösungen werden hier in Betracht gezogen, weil die bei 0° gesättigten nicht wesentlich verschiedene Werte ergeben und für die bei 40° gesättigten eine für die vorliegende Untersuchung wesentliche Grösse, das spezifische Gewicht, nicht ermittelt worden ist.

Löslichkeit von Rohrzucker bei 14°.

	Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol Vol.-Proz.	Spez. Gew. bei $17\frac{1}{2}°$ der alkoholischen Zuckerlösung	100 ccm der ursprünglichen Lösung enthalten in g			$\frac{100\,S}{W}$	$\frac{100}{W}$	$\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
			Zucker S	Alkohol A	Wasser W	L	P		
1	0	1·3258	87·5	0	45·10	194	—	—	10·159
2	10	1·3000	81·5	3·91	44·82	182	8·7	0·0032	10·338
3	20	1·2662	74·5	8·52	43·83	170	19·4	0·0029	10·416
4	30	1·2327	67·9	13·74	41·87	162	32·8	0·0024	10·262
5	40	1·1848	58·0	20·24	40·38	144	50·1	0·0025	10·432
6	50	1·1305	47·1	28·13	38·02	124	74·0	0·0026	10·529
7	60	1·0582	33·9	37·64	34·47	98·3	109·0	0·0026	10·626
8	70	0·9746	18·8	49·28	29·57	63·3	166·4	0·0029	11·005
9	80	0·8953	6·6	61·15	21·94	30·1	279·2	0·0029	11·699
10	90	0 8376	0·9	71·18	12·83	7·0	556·1	0·0026	10·555
11	97·4	0·8082	0·36	77·39	3·28	10·9	2345·0	0·0005	4·604

das in einem Alkoholwassergemisch enthaltene Wasser weniger Zucker zu lösen imstande ist, als die gleiche Menge reinen Wassers, und um so weniger, mit je mehr Alkohol es vermischt ist[1]). Scheibler kam zu einem anderen Schlusse, wonach alkoholärmere Flüssigkeiten mehr Zucker zu lösen vermögen, als das in den Flüssigkeiten enthaltene Wasser für sich allein, hat aber inzwischen diese Folgerung und die Kurven, auf denen sie begründet ist, für irrtümlich und im Widerspruch mit seinen Zahlen stehend erkannt[2]).

Es giebt also neben der auf Dissociationserscheinungen beruhenden, von Nernst dargelegten Ursache der Verminderung der Löslichkeit eines Körpers in Wasser bei Gegenwart eines dritten Körpers noch andere, über deren Wesen folgende Annahmen gemacht werden können:

1) Ein bestimmter Teil Wasser vermag nur entweder Alkohol oder Zucker zu lösen, nicht aber beide gemeinsam, und wenn zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Zucker Alkohol gesetzt wird, so teilt sich das Wasser zwischen dieses und den Zucker, und der Teil Wasser, der sich mit Alkohol verbindet, lässt die von ihm vorher gelöste Menge Zucker fallen, während das Lösungsvermögen des Restes ungeändert bleibt. Diese Annahme lässt drei weitere Möglichkeiten zu:

a) Der Alkohol verbindet sich in allen Mischungen mit Wasser zu

[1]) Der geringe Zuckergehalt der Mischung 11 ist jedenfalls, wie es nach der angewandten Methode nicht anders möglich ist, zu ungenau bestimmt, als dass auf die Abweichung von der obigen Regel bei dieser Mischung Gewicht zu legen wäre.

[2]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 24, 434—435. 1891.

demselben Hydrat $C_2H_6O + xH_2O$. Dann müsste von dem Wasser, welches in der Lösung enthalten ist, nur so viel mit Zucker verbunden sein, als dessen Löslichkeit in reinem Wasser entspricht, und der Rest des Wassers, der also mit dem Alkohol ein bestimmtes Hydrat bilden würde, müsste zu der Menge des Alkohols in konstantem Verhältnis stehen. Berechnungen, die auf dieser Grundlage ausgeführt wurden, führten zu folgenden Werten des Verhältnisses disponibles Wasser : Alkohol

Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 :	—	0·717	0·637	0·500	0·518	0·488	0·452	0·403	0·303	0·174	0·040

Ein Teil des als disponibel angenommenen Wassers ist also mit um so weniger Alkohol verbunden, je mehr davon in der Mischung enthalten ist. Die Annahme, dass ein bestimmtes Alkoholhydrat bei seiner Bildung der wässerigen Zuckerlösung Lösungswasser entzöge, ist also als unhaltbar erwiesen.

b) Der Verlauf der Zahlen spricht auch gegen die zweite mögliche Annahme, dass sich nicht immer dasselbe Alkoholhydrat bildet, sondern in jeder Mischung ein anderes; in diesem Falle müsste in der alkoholreichsten Mischung sich das niedrigste, in der alkoholärmsten das höchste Hydrat bilden, während das Verhältnis Alkohol : Wasser in obiger Zahlenreihe mit steigendem Alkoholgehalt zunimmt.

c) Auch die Möglichkeit verdient Erwägung, dass zwar ein bestimmtes Hydrat sich in allen Fällen bildet, dass aber dessen Menge sich nach der Menge des angewandten Alkohols und der angewandten Zuckerlösung richtet. Dann würde die umkehrbare Reaktion stattfinden:

$$\text{Zucker}, m\,\text{Wasser} + \frac{m}{n}\,\text{Alkohol} \rightleftarrows \frac{m}{n}\,(\text{Alkohol}, n\,\text{Wasser}) + \text{Zucker},$$

wo m die mit einem Molekül Zucker und n die mit einem Molekül Alkohol verbundenen Moleküle Wasser bedeutet, und es würden in den einzelnen Lösungen nebeneinander vorhanden sein wässerige Zuckerlösung, Alkoholhydrat und freier Alkohol, während ein Teil des vorher in Lösung vorhandenen Zuckers ausgeschieden wäre. Für diesen Fall des chemischen Gleichgewichtes besteht die von **Guldberg** und **Waage** aufgestellte Beziehung

$$C = \frac{\xi}{(p - \xi)(q - \xi)},$$

worin p die ursprüngliche Menge der gesättigten wässerigen Zuckerlösung, q die des zugefügten Alkohols und ξ die des gebildeten Alkoholhydrats, in vielfachen der einander in obiger umkehrbaren Gleichung

äquivalenten Mengen ausdrückt und C eine Konstante ist. Die Gleichung lässt sich leicht in die folgende überführen:

$$C = \frac{\frac{w}{m} - z}{z \cdot \left(\frac{a\,n}{m} - \left[\frac{w}{m} - z\right]\right)},$$

worin w, z, a die in der entstandenen alkoholischen gesättigten Lösung enthaltenen Moleküle Wasser, Zucker und Alkohol bedeutet. m, die mit einem Molekül Zucker in der gesättigten wässerigen Lösung verbundene Molekülzahl Wasser, ist bekannt $= 9{\cdot}79$, n dagegen ist unbekannt, da keine Annahme darüber gemacht werden kann, welches Alkoholhydrat sich bildet. Man kann n aber berechnen, wenn man in die rechte Seite der Gleichung einmal die Werte für w, z, a aus einer und dann aus einer anderen Mischung einträgt und die beiden so erhaltenen Ausdrücke gleichsetzt. Wendet man hierfür z. B. die Mischungen 2 und 4 an, so erhält man für n einen negativen, also unmöglichen Wert, und schon hierdurch ist bewiesen, dass die Annahme, die der Berechnung zu Grunde gelegt ist, falsch ist. Ein positiver Wert für n, $+1{\cdot}36$, ergiebt sich aus Mischung 4 und 6, und wenn dieser Wert in die für die einzelnen Mischungen aufgestellten Ausdrücke eingetragen wird, resultieren die folgenden Zahlen für C:

Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8
$C =$	—	— 0·016	— 0·027	+ 0·082	+ 0·234	+ 0·082	+ 0·067	+ 0·057

Mischung	9	10	11
$C =$	+ 0·068	+ 0·185	+ 0·077

Das unregelmässige Schwanken der einzelnen Zahlen beweist vollends die Unzulässigkeit der oben aufgestellten Annahme.

2) Eine fernere Möglichkeit läge darin, dass der Zusatz von Alkohol das Lösungsvermögen des Wassers für Zucker herabsetzte in gleicher Weise etwa, wie es seinen Gefrierpunkt erniedrigt. Es können nun zwei Annahmen gemacht werden, in welcher Weise der Alkohol das Lösungsvermögen herabsetzt.

a) Es wäre möglich, dass gleiche Mengen Alkohol das Lösungsvermögen in gleicher Weise herabsetzen, gleichgültig, ob und wie viel Alkohol schon in der Lösung vorhanden ist. Dann müsste die Differenz der Löslichkeit bei einem bestimmten Alkoholgehalt L_P gegen die Löslichkeit in reinem Wasser L_0 in einem festen Verhältnis zu dem mit 100 Teilen Wasser vermischten Alkohol, P, stehen; die Verhältniszahlen sind aber:

Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\frac{L_0 - L_P}{P} =$	—	1·37	1·24	0·98	1·00	0·94	0·88	0·78	0·59	0·34	0·08

Die Zahlen nehmen mit steigendem Alkoholgehalt ab, die Annahme ist also nicht richtig.

b) Ein kleiner Alkoholzusatz dP könnte das vorhandene Lösungsvermögen des Wassers L_P nicht zwar um eine konstante Grösse, wohl aber um einen konstanten Bruchteil seines Wertes herabdrücken. Das würde zu der Gleichung führen:

$$\frac{dL_P}{L_P} = -CdP,$$

worin C eine Konstante ist. Integriert ergiebt sich:

$$lL_P = -CP + \text{Konst.}$$

Für $P = 0$ ist $lL_P = lL_0 = \text{Konst.}$, und daraus folgt:

$$\frac{lL_0 - lL_P}{P} = C \quad \text{oder} \quad \frac{\log L_0 - \log L_P}{P} = C'.$$

In der vorletzten Spalte der Tabelle sind die Werte $\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$ berechnet; dieselben zeigen mit Ausnahme des ersten und letzten eine ziemlich gute Übereinstimmung; diese Übereinstimmung fehlt aber bei den entsprechenden, aus der Löslichkeit verschiedener Salze in Alkoholwassergemischen berechneten Zahlen, die nachstehend mitgeteilt sind, und beruht beim Rohrzucker wohl auf einem Zufalle. Allerdings könnte der Einwand gemacht werden, dass der Dissociationszustand der Salze in den einzelnen Mischungen stark variiert, und dass die Löslichkeit des undissociierten Salzes eine andere ist, als die seiner Jonen, also auch in verschiedenem Grade durch die Anwesenheit von Alkohol herabgedrückt wird. Dieser Einwand würde aber bei einem zweiten undissociierbaren Körper, dem Traubenzucker, keine Geltung haben. Über dessen Löslichkeit in Alkoholwassergemischen liegen Versuche von Anthon[1]) vor. In der Tabelle II sind unter L die von Anthon berechneten Zahlen für die von 100 g Wasser gelösten Mengen wasserfreien Traubenzuckers, unter P die Mengen Alkohol angegeben, die in den einzelnen Mischungen auf 100 Teile Wasser kommen. L' und P' haben die entsprechende Bedeutung wie L und P unter der Annahme, dass der Traubenzucker nicht wasserfrei, sondern mit einem Molekül Wasser, wie im krystallisierten Zustande, verbunden in den Mischungen enthalten ist. Sowohl die Werte für $\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$ als die für $\frac{\log L'_0 - \log L'_P}{P'}$

[1]) Dinglers polytechnisches Journ. **150**, 386—388. 1860.

Tabelle II.

Löslichkeit von Traubenzucker in Gemischen von Wasser und Alkohol.

	L	P	$\frac{\log L_0 - L_P}{P}$	L'	P'	$\frac{\log L'_0 - L'_{P'}}{P'}$
1	81·68	—	—	97·8	—	—
2	72·95	52·7	0·00093	87·8	56·9	0·00082
3	40·52	117·4	0·00259	47·5	122	0·00257
4	25·92	203	0·00246	30·1	206	0·00248
5	12·37	549	0·00149	14·4	591	0·00141

stimmen untereinander nicht überein. Daraus folgt, dass die unter 2b) aufgestellte Annahme über den Grund der Löslichkeitsverminderung durch Alkoholzusatz für den Traubenzucker nicht zutreffend ist und auch für den Rohrzucker wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

Die nächstliegenden Annahmen über die Art, wie eine spezifische Wirkung des Alkohols das Lösungsvermögen des Wassers für Zucker herabsetzen kann, scheinen hiermit erschöpft zu sein. Es bleibt nur die Möglichkeit, dass der Alkohol ebensowenig wie auf den Zucker auf das Wasser irgendwelchen chemischen oder physikalischen Einfluss ausübt und nur deshalb dessen Lösungsvermögen herabsetzt, weil es dasselbe verdünnt, es in einen grösseren Raum verbreitet. Theoretische Erwägungen über die Art, wie eine Verdünnung des Lösungsmittels dessen Lösungsvermögen herabdrücken könne, die hier noch nicht mitgeteilt werden sollen, weil sie noch nicht genügend an experimentellem Material geprüft worden sind, führten mich zu der Annahme, dass in erster Annäherung in gleichen Volumen der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffes in Wasser von verschiedenem Alkoholgehalt das Verhältnis der Menge des Wassers, W, zur Kubikwurzel aus der Menge des gelösten Stoffes, S, ein konstantes sein müsse. In der That zeigen die Zahlen der letzten Spalte der ersten Tabelle, dass das Verhältnis $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ in allen Mischungen mit Ausnahme der letzten[1]) sehr nahe das gleiche ist.

Ob auch die Löslichkeit anderer Nichtelektrolyte in Gemischen von Wasser und Alkohol so ist, dass für die in gleichen Volumen enthaltenen Mengen Wasser, W, und Substanz, S, die Gleichung gilt

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{Konst.},$$

[1]) Vgl. über diese Mischung das oben S. 310 gesagte.

konnte bisher nicht festgestellt werden. Bei den Anthonschen Versuchen fehlen die Angaben über die spezifischen Gewichte der Traubenzuckerlösungen. Wohl aber wurde die Löslichkeit einiger Salze in Gemischen von Alkohol und Wasser untersucht und es wurde geprüft, ob bei ihnen dieselbe Beziehung Geltung hat.

Die Untersuchungen von Wagner[1]), Eder[2]), Schiff[3]), Gerardin[4]) u. a. über die Löslichkeit verschiedener Salze in Gemischen von Alkohol und Wasser konnten für diese Prüfung nicht benutzt werden, weil in ihnen nur angegeben ist, welche Mengen der Salze von einer bestimmten Menge des wässrigen Alkohols gelöst sind, nicht aber, welches die spezifischen Gewichte der gesättigten Lösungen sind. Es mussten daher eigene Untersuchungen angestellt werden, für welche ich zunächst einige einfache, wasserfrei krystallisierende, in Alkohol unlösliche Salze auswählte, nämlich Chlorkalium, Kaliumnitrat, Chlornatrium, Natriumnitrat und Ammonsulfat; die Untersuchung anderer namentlich wasserhaltiger Salze und von Doppelsalzen werde ich demnächst in Angriff nehmen.

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde so ausgeführt, dass von einer gesättigten Lösung jeden Salzes abnehmende Mengen mit steigenden Mengen Alkohol versetzt wurden, und dass die einzelnen so erhaltenen Lösungen zusammen mit der rein wässrigen Lösung 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei konstanter Temperatur stehen gelassen wurden. Durch den Alkoholzusatz hatten sich aus der gesättigten wässrigen Lösung mehr oder minder grosse Mengen des gelösten Salzes in fein verteiltem Zustande ausgeschieden; durch das häufige Schütteln des Niederschlages mit der Lösung wurde volle Sättigung erreicht und Übersättigung vermieden. Die wässrige Lösung wurde mit dem fein gepulverten Salz versetzt und geschüttelt. Die sämtlichen Proben einer Versuchsreihe wurden, nachdem sie abwechselnd mindestens eine Stunde lang bei konstanter Temperatur geschüttelt worden waren, gleichzeitig durch trockene Filter in trockene Gefässe filtriert, und möglichst schnell hinter einander, so dass keine nennenswerte Verdunstung eintreten konnte, wurde das spezifische Gewicht der einzelnen Lösungen mit der Westphalschen Wage bestimmt, und es wurden von jeder bestimmte Volume für die Alkoholbestimmung (meist 100 ccm) und für die Salzbestimmung (5—10 ccm) abgemessen und abgewogen. Die Alkoholbestimmung erfolgte durch Destillation und Ermittelung des spezifischen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **40**, 448.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **17**, 44—47. 1878.
[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie **118**, 362—372. 1861.
[4]) Annales de chimie et de physique (4) **5**, 129—160. 1865.

Gewichtes des Destillats mit der Westphalschen Wage, die Salzbestimmung durch Eindampfen und gelindes Glühen bei den fixen Salzen, durch Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat bei dem Ammonsulfat. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet. Für jedes Salz mit Ausnahme des Chlorkaliums sind zwei Versuchsreihen durchgeführt worden, bei deren erster der Alkoholgehalt in rascher Steigerung von 0 bis etwa 90 % zunimmt, während bei der zweiten der Einfluss geringer Zunahmen an Alkohol auf die Löslichkeit untersucht wurde.

Chlorkalium.
Bei 14.5° gesättigt.

Nr.	Spez. Gew. der Lösung bei 14.5°	100 ccm enthalten in g Alkohol A	Wasser W	Salz S	$\frac{100S}{W}$ L	$\frac{100A}{W}$ P	$\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·1720	—	88·10	29·10	33·03	—	—	28·64
2	1·1542	2·79	85·78	26·85	31·29	3·26	0·00751	28·64
3	1·1365	4·98	84·00	24·67	29·37	5·93	0·00860	28·86
4	1·1075	10·56	79·63	20·56	25·82	13·4	0·00798	29·09
5	1·0805	15·57	75·24	17·24	22·91	20·7	0·00767	29·13
6	1·0545	20·66	70·52	14·27	20·24	29·3	0·00726	29·08
7	1·0455	24·25	67·05	13·25	19·76	34·7	0·00643	28·34
8	0·9695	40·42	50·18	6·35	12·58	80·5	0·00645	27·10
9	0·9315	48·73	40·60	3·82	9·41	120·0	0·00454	26·05
10	0·9315	48·70	40·65	3·80	9·35	119·8	0·00457	25·97
11	0·8448	68·63	15·55	0·30	1·93	441·4	0·00279	23·23

Kaliumnitrat I.
Bei 17·7° gesättigt.

$D^{17\cdot7}_{15}$								
1	1·1485	—	90·00	24·85	27·61	—	—	29·18
2	1·0755	9·06	83·10	15·39	18·52	10·9	0·0159	33·40
3	1·0120	23·33	69·81	8·06	11·54	33·4	0·0113	34·81
4	0·9585	37·53	54·21	4·11	7·86	69·2	0·0079	33·86
5	0·9450	42·98	48·15	3·37	7·01	89·3	0·0066	32·09
6	0·9050	51·23	27·32	1·95	5·25	137·3	0·0052	29·87
7	0·8722	61·65	24·74	0·83	3·35	248·4	0·0037	26·32
8	0·8375	69·60	13·95	0·20	1·43	499·0	0·0025	23·85

Kaliumnitrat II.
Bei 18° gesättigt.

D^{18}_{15}								
1	1·1475	—	89·63	25·12	28·0	—	—	30·6
2	1·1085	3·30	87·44	20·11	23·0	3·78	0·0226	32·2
3	1·1010	5·24	86·26	18·60	21·6	6·07	0·0186	32·5
4	1·0805	8·69	83·18	16·18	19·4	10·4	0·0153	32·9
5	1·0655	14·08	77·93	14·54	18·7	18·1	0·0097	32·0
6	1·0490	16·27	76·36	12·27	16·1	21·3	0·0113	33·1
7	1·0375	19·97	72·93	10·85	14·9	27·4	0·0099	32·9
8	0·9935	28·11	64·74	6·50	10·0	43·4	0·0103	34·6

Chlornatrium I.

Sättigungstemperatur 13°.

Nummer	Spez. Gew. bei 13°	100 ccm Lösung enthalten			$\frac{100\,S}{W}$	$\frac{100\,A}{W}$	$\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$	100 ccm enthalten $ClNa + 2H_2O$		$\frac{100\,S'}{W'}$	$\frac{100\,A}{W'}$	$\frac{\log\left(\frac{L'_0}{L'_P}\right)}{P}$	$\frac{W'}{\sqrt[3]{S'}}$
		Alkohol A	Wasser W	Salz S	L	P			S'	W'	L'	P'		
1	1·2030	0	88·70	31·60	35·63	0	—	28·06	51·03	69·27	73·6	—	—	18·68
2	1·1348	11·81	78·41	23·26	29·66	15·07	0·00528	27·47	37·46	64·21	58·3	18·4	0·0055	19·19
3	1·1144	15·99	74·64	20·81	27·89	21·35	0·00498	27·14	35·61	61·94	54·1	25·8	0·0050	19·21
4	1·0970	19·39	71·45	18·86	26·42	27·14	0·00478	26·84	30·37	59·94	50·7	32·3	0·0050	19·21
5	1·0698	24·95	65·80	16·23	24·66	37·93	0·00421	25·99	26·14	55·89	46·8	44·6	0·0044	18·83
6	1·0295	32·33	57·96	12·66	21·85	55·79	0·00380	24·87	20·39	50·23	40·6	64·3	0·0040	18·39
7	0·9880	40·33	49·34	9·13	18·52	81·74	0·00347	23·61	14·70	43·77	33·6	92·1	0·0039	17·94
8	0·9445	49·28	38·54	5·93	15·40	129·70	0·00280	21·29	9·55	34·92	27·3	143	0·0030	16·46
9	0·9075	57·91	29·37	3·47	11·80	197·2	0·00243	19·40	5·59	27·25	20·5	213	0·0026	15·36
10	0·8700	63·86	21·62	1·52	7·04	295·4	0·00272	18·80	2·46	20·68	11·9	308	0·0026	15·32
11	0·8400	72·26	11·24	0·50	4·40	642·9	0·00141	14·16	0·81	10·93	7·5	663	0·0015	14·76

Chlornatrium II.

$D_{15}^{11\cdot5}$

Sättigungstemperatur 11·5°.

1	1·2035	0	88·62	31·73	35·80	0	—	27·99	51·24	69·11	74·1	—	—	18·61
2	1·1865	2·86	86·14	29·66	34·44	3·32	0·00506	27·83	47·77	68·03	70·1	4·2	0·0057	18·75
3	1·1710	5·41	83·93	27·77	33·08	6·45	0·00532	27·71	44·72	66·98	66·8	8·9	0·0050	18·87
4	1·1548	7·93	81·50	26·05	31·96	9·73	0·00506	27·49	41·95	65·60	63·9	12·1	0·0053	18·88
5	1·1350	10·84	78·78	24·28	30·81	13·38	0·00487	27·20	39·10	63·96	61·1	16·9	0·0049	18·85
6	1·1390	11·22	78·62	23·65	30·09	14·28	0·00529	27·39	38·09	64·18	59·3	17·5	0·0055	19·08
7	1·1088	16·85	73·40	20·63	28·11	22·95	0·00414	26·76	33·22	60·80	54·6	27·7	0·0048	18·91

Natriumnitrat I.

Sättigungstemperatur 16·5°.

Nr.	Spez. Gew. der Lösung bei 16.5°	100 ccm der Lösung enthalten g			$\frac{100\,S}{W}$	$\frac{100\,A}{W}$	$\frac{\log\left(\frac{L_0}{L_P}\right)}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
		Alkohol A	Wasser W	Salz S	L	P		
1	1·3745	0	75·25	62·20	82·7	—	—	18·99
2	1·3162	6·16	70·82	54·64	77·2	8·7	0·0034	19·10
3	1·2576	11·60	68·10	46·06	67·6	17·0	0·0051	19·00
4	1·2140	16·49	65·04	39·87	61·3	25·4	0·0051	19·04
5	1·1615	22·17	61·67	32·31	52·4	35·9	0·0055	19·09
6	1·0855	32·22	52·92	23·41	44·2	60·9	0·0044	18·50
7	1·0558	37·23	48·50	19·85	40·9	74·7	0·0041	17·91
8	1·0050	43·98	42·78	13·74	32·1	102·7	0·0040	17·86
9	0·9420	52·60	32·13	9·47	29·5	164·0	0·0027	15·19
10	0·9030	60·00	25·65	4·65	18·1	234·0	0·0028	15·40
11	0·8610	63·16	21·31	1·63	7·7	296·5	0·0035	18·45

Natriumnitrat II.
Sättigungstemperatur 13°.

Nr.	Spez. Gew. der Lösung bei 13°	100 ccm der Lösung enthalten g Alkohol A	Wasser W	Salz S	$\frac{100 S}{W}$ L	$\frac{100 A}{W}$ P	$\frac{\log\left(\frac{L_0}{L_P}\right)}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·3700	—	75·34	61·66	81·84	—	—	19·07
2	1·3395	3·08	73·53	57·34	77·98	4·2	0·0050	19·07
3	1·3120	6·01	71·81	53·39	74·34	8·4	0·0050	19·07
4	1·2845	8·30	70·85	49·30	69·60	11·7	0·0060	19·32
5	1·2580	10·91	69·47	45·42	65·53	15·7	0·0061	19·47
6	1·2325	13·77	67·12	42·36	63·12	20·5	0·0055	19·25
7	1·2010	16·46	66·16	37·48	56·65	24·9	0·0064	19·77

Ammoniumsulfat I.
Sättigungstemperatur 15°.
Untere Schichten.

Nr.	D^{15}_{15}	A	W	S	L	P	$\frac{\log\left(\frac{L_0}{L_P}\right)}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·2440	—	71·43	52·97	74·16	—	—	19·02
2	1·1775	8·85	68·26	40·64	59·54	12·9	0·00740	19·85
3	1·1661	10·62	67·70	38·29	56·56	15·7	0·00750	20·09
4	1·1655	11·29	67·34	37·92	56·30	16·8	0·00712	20·04
5	1·1735	11·42	66·54	39·39	59·20	17·2	0·00563	19·56

Obere Schichten.

Nr.	D^{15}_{15}	A	W	S	L	P	$\frac{\log\left(\frac{L_0}{L_P}\right)}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
6	0·9530	41·37	48·47	5·45	11·24	85·3	0·00960	27·54
7	0·9532	41·97	47·17	5·19	11·00	88·9	0·00932	27·25
8	0·9512	44·20	45·95	4·97	10·80	96·2	0·00870	26·93
9	0·9440	44·27	45·61	4·51	9·90	97·1	0·00900	27·61
10	0·9098	52·64	36·78	1·56	4·24	143	0·00869	31·71
11	0·8750	62·61	24·60	0·30	1·18	255	0·00705	31·52
12	0·8549	67·04	18·36	0·09	0·48	365	0·00600	40·97
13	0·8308	77·55	5·53	0·0	0·0	1402	—	—

Ammoniumsulfat II.
Sättigungstemperatur 9°.
Untere Schichten.

Nr.	D^{9}_{15}	A	W	S	L	P	$\frac{\log\left(\frac{L_0}{L_P}\right)}{P}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·2450	—	71·80	52·70	73·4	—	—	19·15
2	1·2230	2·66	70·66	48·98	69·3	3·78	0·00660	19·31
3	1·2025	5·21	70·99	44·05	62·0	7·34	0·00999	20·10
4	1·1795	7·69	69·52	40·74	58·6	11·7	0·00836	20·20
5	1·1500	11·09	68·84	35·07	50·9	16·1	0·00988	21·03
6	1·1328	13·13	67·76	30·39	47·9	19·4	0·00955	21·26
7	1·1235	14·22	67·22	32·91	46·0	21·2	0·00957	21·42

Aus den mitgeteilten Zahlen ergiebt sich, dass bei allen untersuchten Salzen die Löslichkeit in Wasser, welches mit Alkohol vermischt ist, kleiner ist als in reinem Wasser, und dass das Lösungsvermögen des Wassers für Salze um so geringer ist, mit je mehr Alkohol es vermischt ist. Durch dieses Verhalten ist man in den Stand gesetzt

gesättigte Lösungen eines jeden Salzes darzustellen, die von einer bestimmten Konzentration — der der reinen wässerigen Lösung — abwärts jeden beliebigen Salzgehalt bei beliebiger Temperatur haben können. Solche Lösungen können für manche Untersuchungen, namentlich zur weiteren Prüfung der von Nernst aufgestellten Hypothese über die Löslichkeit von Salzgemischen von Wichtigkeit sein.

Die Löslichkeitsverminderung folgt nicht dem Gesetz, dass

$$\frac{\log L_0 - \log L_P}{P}$$

eine Konstante ist, wo L_0 die Löslichkeit in reinem Wasser, L_P die in alkoholhaltigem und P die mit 100 Teilen Wasser vermischten Mengen Alkohol bedeuten. Damit ist die Unhaltbarkeit der Annahme bewiesen, dass das Lösungsvermögen des Wassers für eine Substanz durch den Zusatz von Alkohol um einen aliquoten Teil seines Wertes verringert werde. Auch die anderen oben besprochenen Möglichkeiten, die Löslichkeitsverminderung durch chemische oder physikalische Einwirkung des Alkoholzusatzes zu erklären, führen wie bei dem Rohrzucker auch bei den Salzen zu Konsequenzen, die mit den gefundenen Zahlen nicht vereinbar sind[1]).

Dagegen haben die Versuche die Annahme bestätigt, dass auch die Löslichkeit der Salze in Wasser durch einen Alkoholzusatz nur mechanisch, infolge der Verdünnung des Lösungsmittels, beeinflusst wird, und dass die Gleichung:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{Konst.},$$

auch für Salzlösungen Geltung hat.

Bei dem Chlorkalium, dem Kalium- und dem Natriumnitrat steigen die Zahlen $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ mit wachsendem Alkoholgehalt erst ein wenig an und fallen dann schneller ab; die Abweichungen vom Ausgangswert sind beim Kaliumnitrat am stärksten. Sie sind wahrscheinlich auf Dissociations- oder Associationserscheinungen, vielleicht auf beide zurückzuführen. Mit wachsendem Alkoholgehalt werden die in gleichen Teilen Wasser gelösten Mengen Salz immer geringer; dass dabei der Dissociationszustand des gelösten Salzes ein anderer wird, ist als erwiesen anzusehen, und wahrscheinlich ist es, dass der nicht dissociierte Anteil

---

[1]) Die entsprechenden Berechnungen haben lediglich das negative Resultat bestätigt, und es schien deshalb nicht nötig sie mitzuteilen.

eine andere Löslichkeit besitzt als die Summe der Dissociationsprodukte. Die grosse Annäherung, die die Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ an den Ausgangswert innerhalb weiter Verdünnungsgrenzen zeigen, scheinen dafür zu sprechen, dass Dissociationsvorgänge im grösseren Massstabe erst bei erheblichen Verdünnungen eintreten.

Abweichend von den drei besprochenen Salzen verhält sich das Chlornatrium; die Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ nehmen bei ihm stetig mit wachsendem Alkoholgehalt ab und sinken bis fast zur Hälfte des Ausgangswertes. Eine Erklärung dieses Verhaltens fand sich erst bei der Untersuchung über die Löslichkeit von Salzgemischen, über die in einer späteren Mitteilung berichtet wird. Es stellte sich dabei heraus, dass man in den wässrigen Lösungen von Chlornatrium die Existenz des Hydrates $ClNa + 2\,H_2O$ annehmen müsse. Unter Zugrundelegung dieser Annahme für die Berechnung des Verhältnisses des nicht an Chlornatrium gebundenen Wassers zu der Kubikwurzel aus der Menge des Hydrats in den alkoholhaltigen Lösungen ergab sich eine Zahlenreihe, die ähnliche Verhältnisse wie die bei den anderen Salzen gefundenen aufweist.

Eine exceptionelle Stellung nimmt das Ammoniumsulfat ein. Dasselbe bewirkt, wie von mir zuerst beobachtet, von Traube und Neuberg[1]) näher untersucht wurde, wenn es in gewissen Alkoholwassergemischen gelöst wird, eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten, die beide Salz, Wasser und Alkohol enthalten, deren untere aber reicher an Salz und Wasser und deren obere reicher an Alkohol ist. Auch bei den vorliegenden Versuchen trat in drei Fällen Schichtenbildung ein; als, roh gemessen, 160, 140 und 120 ccm gesättigter wässriger Ammonsulfatlösung mit bezw. 40, 60 und 80 ccm absolutem Alkohol gemischt wurden, schied sich Ammonsulfat aus, und das Flüssigkeitsgemisch teilte sich in zwei scharf getrennte Teile, deren Mengenverhältnis auch hei noch so langem Durchschütteln bei konstanter Temperatur dasselbe blieb. Die Menge der oberen Schichten betrug in den drei Versuchen bezw. 35, 90 und 125 ccm, die der unteren liess sich wegen der Salzausscheidung nicht genau messen. In den Reihen 3, 4 und 5 der ersten Versuchsreihe mit Ammonsulfat ist die Zusammensetzung der drei unteren, in den Reihen 6, 7 und 8 die der entsprechenden oberen Schichten mitgeteilt. Es zeigt sich, dass die drei unteren und die drei oberen Schichten eine untereinander wenig verschie-

---

[1]) Diese Zeitschr. 1, 509—515. 1887.

dene Zusammensetzung haben, und dass die Verschiedenheit der Mischungen, aus denen sie entstanden sind, sich nur in der Grösse der Schichten ausprägt [1]). Unter der Bezeichnung untere oder obere Schichten sind auch die Versuche 1 und 2 und 9—13 der ersten, sowie die Versuche 1—6 der zweiten Versuchsreihe mit Ammonsulfat aufgeführt, weil sie als solche bezeichnet werden können, bei denen nur das Volumen der anderen Schicht gleich null ist. In der zweiten Versuchsreihe, die bei niederer Temperatur ausgeführt worden ist, trat Schichtenbildung nur im siebenten Versuch ein, doch war hier die Menge der oberen Schicht zu gering, als dass dieselbe hätte untersucht werden können. Die bei Untersuchung der unteren Schichten erhaltenen Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ zeigen eine ziemlich gute Übereinstimmung untereinander; nach Analogie mit den anderen Salzen war ein schwaches Ansteigen und dann stärkeres Abfallen mit zunehmendem Alkoholgehalt zu erwarten. Da aber bei diesen Versuchen der Alkoholgehalt eine gewisse niedrige Grenze nicht überschreiten konnte, ist nur der aufsteigende Ast der Kurve vorhanden. Dem absteigenden hätten die Zahlen der oberen Schichten entsprechen müssen; dass thatsächlich dieselben zu weitaus grösseren Werten des Verhältnisses $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ führen, kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass bei ihnen der Alkohol mit einem Teil des Wassers zu einem Hydrat verbunden ist, so dass nicht das gesamte Wasser der oberen Schichten als Lösungsmittel für das Salz dient. Versuche bei niederen Temperaturen, wo die Schichtenbildung

[1]) Man kann die gesättigte wässerige Lösung von Ammonsulfat und den Alkohol als Flüssigkeiten ansehen, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen, sondern nur gegenseitig teilweise lösen und zwar so, dass die Löslichkeit des Alkohols in der Salzlösung mit steigender Temperatur abnimmt. Für solche Flüssigkeitsgemische stellt Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. 1891, S. 817) die Annahme auf, dass die Zusammensetzung der beiden Schichten unabhängig von der Zusammensetzung des ursprünglichen Flüssigkeitsgemenges ist. Diese Annahme findet ebenso wie durch die Versuche von Duclaux mit Essigsäure und Benzol (Ann. chim. phys. (5) 7, 267. 1876) auch durch die oben mitgeteilten Versuche Bestätigung. Bei dem Versuche, der die untere Schicht 5 und die obere Schicht 8 geliefert hat, deren Zusammensetzung etwas von der der entsprechenden Schichten 3, 4, 6 und 7 abweicht, ist vielleicht durch einen kleinen Temperaturunterschied eine Änderung der Zusammensetzung hervorgerufen worden. Auch die für $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ bei beiden Versuchen berechneten Zahlen weichen von den bei den anderen Lösungen erhaltenen mehr als gewöhnlich ab.

erst bei höheren Alkoholgehalten eintritt, und mit anderen, Schichtenbildung hervorrufenden Salzen werden darüber Auskunft geben können.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen ergiebt sich, dass die Löslichkeit der sechs Körper in Wasser durch einen Zusatz von Alkohol in nahezu gleicher Weise beeinflusst wird. Da die sechs Stoffe in ihrer chemischen Zusammensetzung, in ihrer Löslichkeit in Wasser und in der Art, wie dieselbe durch andere Umstände, namentlich durch Temperaturveränderung beeinflusst wird, von einander so sehr abweichen, so ist es wahrscheinlich, dass die bei diesen gefundene Beziehung allgemeine Geltung hat. Weitere Untersuchungen werden festzustellen haben, ob auch für andere, namentlich für krystallwasserhaltige Körper und für Doppelsalze dieselbe Gesetzmässigkeit besteht.

Clausthal, Bergakademie.

Zur Praxis der Gefriermethode.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nachdem der vor einigen Jahren[1]) von mir beschriebene Gefrierapparat eine allgemeinere Verbreitung gefunden hat, mögen im nachfolgenden einige Abänderungen und Ergänzungen angegeben werden, welche sich im Laufe der Zeit als zweckmässig herausgestellt haben.

Bekanntlich findet man den Gefrierpunkt von Flüssigkeiten beim freien Zutritt von gewöhnlicher atmosphärischer Luft vielfach dadurch zu niedrig, dass aus derselben geringe Mengen Wasser in das Lösungsmittel übergeführt werden. Solche Störungen machen sich insbesondere und zwar bei allen Temperaturen geltend, wenn das Lösungsmittel begierig Wasserdampf aus der Luft anzieht, sie müssen aber auch bei nichthygroskopischen Flüssigkeiten eintreten, wenn dieselben unter den jeweiligen Taupunkt der Atmosphäre abgekühlt werden und Wasser zu lösen imstande sind.

Bei dem kleinen Molekulargewicht des Wassers vermögen sehr geringe Mengen desselben schon beträchtliche Fehler hervorzubringen. In 10 g Eisessig z. B. wird durch jedes Milligramm Wasser der Gefrierpunkt um 2 Centigrade[2]) herabgedrückt.

Nach früher (diese Zeitschr. **2**, 642) gemachten Angaben kann man durch Anwendung eines engen, aus der Kühlflüssigkeit herausragenden Gefriergefässes den Zutritt der atmosphärischen Luft beschränken.

Für Körper, wie sie seiner Zeit zur Anwendung kamen, welche sich schnell lösen und Erniedrigungen von zwei Decigraden und mehr liefern, lässt sich mit dem beschriebenen Apparat das Molekulargewicht vornehmlich bei nichthygroskopischen Lösungsmitteln mit genügender Genauigkeit bestimmen. Löst sich aber eine Substanz nur sehr träge (vielleicht in 15—30 Minuten) und in nur so geringem Masse auf, dass die Ernie-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 638 u. 715. 1888.

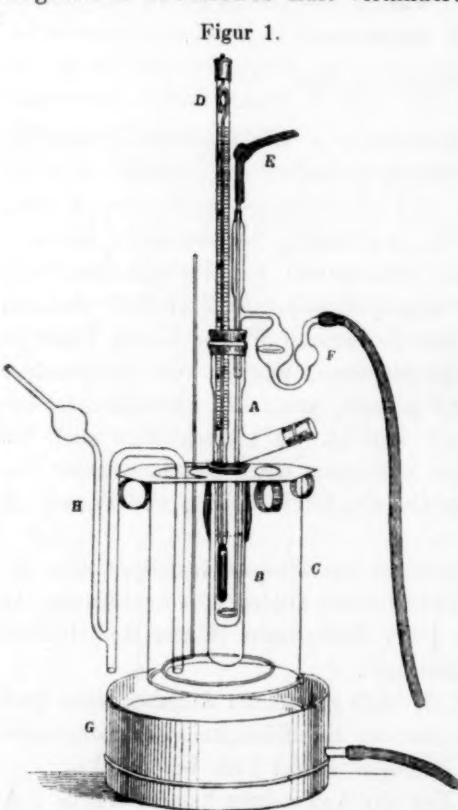
[2]) $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ Grad nennt man zweckmässig, analog den Bezeichnungen des metrischen Systems, Deci-, Centi-, Milligrad, den Grad des hundertteiligen Thermometers dagegen einfach Grad oder Celsiusgrad.

drigung weniger als ein oder zwei Decigrade beträgt, so ist ein völliger Abschluss von Luftfeuchtigkeit erforderlich.

Abgeänderter Apparat.[1])

Bei dem nebenstehend abgebildeten Apparat wird der Zweck dadurch erreicht, dass man das Eindringen von feuchter Luft durch einen Gegenstrom trockener Luft verhindert.

Figur 1.



Gefrierapparat. 1/5 der wirklichen Grösse.

In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs, *A*, ist vermittelst eines weichen Gummistöpsels 1) das Centigrad-Thermometer, *D*, 2) der vertikale Teil des Trockenrohres, *F*, befestigt. Der durch letzteres hindurch ziemlich anschliessend geführte Rührer, *E*, lässt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende vermittelst des bekannten roten Einschmelzglases ein starker Platindrahtring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch, wie es aus den bekannten Friedländerschen Modellen zur Versinnlichung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms [2]) durch Beseitigung zweier Enden leicht gewonnen wird. (Um bei einer längeren

[1]) Die im folgenden erwähnten Vorrichtungen können von der hiesigen Firma F. O. R. Götze bezogen werden. Bei der ausführlichen Beschreibung dürften dieselben übrigens allerorten leicht herzustellen sein. Für den Gefrierapparat sowohl, als auch für den Siedeapparat wird von allen Reservatrechten bezüglich der Anfertigung abgesehen, besonders auch von dem früher (diese Zeitschr. **6**, 473) erwähnten Patentanspruch auf die Siedeerleichterung.

[2]) Victor Meyer, Berichte d. deutsch. chem. Ges. **23**, 572.

Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschliessen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres F zu schieben.)

Das Einwägen oder Einpipettiren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Falle durch den seitlichen Tubus, welcher je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschliessen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von F mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückes in die richtige Lage gebracht.

In das Kugelrohr bringt man so viel konzentrierte Schwefelsäure[1]), dass dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt und leitet nun während der nach den früheren Angaben auszuführenden Bestimmungen einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurch, dass die einzelnen Blasen derselben eben nicht mehr zu zählen sind. Ein Verspritzen von Schwefelsäure aus der grösseren Kugel ist durch ein eingeschmolzenes Schutzplättchen aus Glas unmöglich gemacht. Die Erweiterung am oberen vertikalen Theil von F soll zum besseren Schutz des Gefrierrohres einen kleinen Vorrat von trockener Luft bergen.

Zur Erzeugung des Luftstromes eignet sich das Tisch-Wassergebläse nach Beutell mit der Abänderung von Bömer[2]), indessen lässt sich auch jedes Wassertrommelgebläse anwenden.

Die das Gebläse verlassende Luft hat zunächst zwei gewöhnliche Trockentürme mit Schwefelsäurebimsstein zu passieren und tritt dann durch einen langen, die völlig freie Handhabung des Gefrierrohres gestattenden Gummischlauch in das Kugelröhrchen. Die in diesem vorhandene Schwefelsäure hält geringe Mengen Wasser zurück, welche durch Diffusion oder sonst etwa in den Gummischlauch gelangten.

Der Apparat hat im Vergleich zum früheren nach der vorstehenden Abbildung aus Bequemlichkeitsrücksichten noch einige Änderungen erfahren. An den Metalldeckel des Kühlgefässes sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels B nach Entfernung des Ge-

---

[1]) Dieselbe wird am besten mit einer Pipette aus der Standflasche entnommen, da am Halse der Gefässe die Säure oft stark wasserhaltig ist. Vor jeder neuen Versuchsreihe spült man das Kugelrohr mit Wasser, Alkohol, Äther, saugt Luft hindurch und versieht es mit neuer Säure.

[2]) Zeitschr. für angewandte Chemie **2**, 390. 1889. Eine Heberwirkung des weiten Abflussrohrs lässt sich leicht durch eine Öffnung oder einen Stutzen an der höchsten Stelle beseitigen.

friergefässes und vier Metallringe festgenietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Mit grösster Bequemlichkeit lassen sich so die Hauptteile des Apparates aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuss oder Stativring stellen. Durch den grösseren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man bequem Eis und Wasser nachfüllen, die kleinere seitliche Oeffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstiftes. An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Heber, *H*, ist zum Ablassen von Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, *G*, zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Temperaturen wird das Kühlgefäss, *C*, zweckmässig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Um sich von der Wirksamkeit der beschriebenen Vorrichtung zu überzeugen, braucht man nur den Gefrierpunkt von Eisessig während eines Zeitraumes von 15—30 Minuten oder darüber wiederholt zu bestimmen. Derselbe muss konstant gefunden werden bis auf die kleinen Schwankungen, welche allen Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer anhaften, zumal wenn nur dessen Gefäss eingetaucht ist.

Der Anwendung des Eisessigs, welchen Victor Meyer und K. Auwers[1]) mit Recht als Lösungsmittel besonders empfohlen haben, stehen dessen hygroskopische Eigenschaften auch für sehr genaue Bestimmungen nicht mehr im Wege. Von der geringen Menge Feuchtigkeit, welche beim Eintragen der Substanz durch den seitlichen Tubus in den Apparat gelangen kann, werden die Ergebnisse nicht merklich beeinflusst.

Obwohl für die gewöhnlichen Bestimmungen der früher[2]) von mir beschriebene Apparat genügt, benutze ich doch jetzt meistenteils die obige abgeänderte Form, da sie grössere Gewähr für genaue Resultate darbietet und in der Handhabung nicht weniger bequem ist.

Die durchzuleitende trockene Luft kann natürlich auch von Kohlensäure befreit oder durch ein beliebiges anderes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure ersetzt werden, wenn die Natur der Lösung dies wünschenswert erscheinen lassen sollte.

Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels brauchen wohl gewöhnlich (z. B. bei Benzol, Wasser, Eisessig) keine besondere Berücksichtigung zu finden. Die Verluste sind bei der Gefriertemperatur sehr

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 707. 1888.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 638. 1888.

gering, und sollte einmal ein Decigramm Lösungsmittel verdunsten, so wird bei Anwendung von 10 g desselben immerhin nur ein Fehler entstehen, welcher bei der erlaubten Fehlergrenze von mehr als 5 Prozent für Molekulargewichtsbestimmungen unbedenklich erscheint.

Für wässerige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäss vielfach ein gewöhnliches, nichttubuliertes starkwandiges Probierrohr. Die Flüssigkeitszunahme durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit erscheint meist ebenso nebensächlich wie die Verdunstung.

Bestimmungen in Phenol und Naphtalin.

Nachdem bei der ersten Beschreibung meines Apparates nur Bestimmungen in Wasser, Benzol und Eisessig mitgeteilt worden sind, könnte es den Anschein haben, als ob derselbe für höherschmelzende Lösungsmittel wie Phenol und Naphtalin weniger geeignet sei. Man braucht aber nur das gewöhnlich als Kühlgefäss dienende Batterieglas, *C*, durch ein dünnwandiges, Erhitzen ertragendes Becherglas zu ersetzen, um bei beliebiger höherer Temperatur mit gleicher Bequemlichkeit sichere Bestimmungen ausführen zu können.

Bei Anwendung des von Eykman[1]) besonders empfohlenen Phenols (Erstarrungspunkt 40—42°) stellt man das mit Wasser von 35 bis 37° gefüllte, mit dem Luftmantel, *B*, versehene Kühlgefäss auf eine Asbestplatte und erhält mit einer sogenannten Sparflamme[2]) die Temperatur annähernd 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Das im Gefrierrohr über freier Flamme geschmolzene Phenol wird zunächst durch direktes Eintauchen ins Kühlwasser und beständiges Umrühren zum Erstarren gebracht, welches ohne erhebliche Überkühlung einzutreten pflegt. Nach Ablesung der annähernden Erstarrungstemperatur verflüssigt man den Röhreninhalt unter Rühren über der Flamme bis auf einen kleinen Krystallrest und lässt nun die Abkühlung im Luftmantel erfolgen. Mit der Vorsicht, die noch vorhandenen Krystallpartikeln nicht ganz zu verflüssigen, wird zeitweilig und sobald die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, vorübergehend etwas stärker gerührt. Das Quecksilber steigt, während man langsam weiter rührt, bald bis zum Maximum, dem Erstarrungspunkt, um dort längere Zeit zu verweilen.

In weniger beweglichen Flüssigkeiten wie dem Phenol erfolgt der Temperaturausgleich innerhalb der Substanz und nach dem Thermometer hin nicht sehr schnell, weshalb man unter veränderten äusseren Bedin-

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 964. 1888.

[2]) Vergleiche die Siedemethode, diese Zeitschr. **4**, 545. 1889.

gungen den Erstarrungspunkt leicht etwas verschieden findet. Bei einigermassen gleichmässigem Operieren wird derselbe aber innerhalb eines Centigrades konstant bleiben. Wegen der hohen Molekularerniedrigung sind hier übrigens kleine Fehler weniger von Belang.

Um das Phenol nicht mit den kälteren oberen Teilen des Gefrierrohres in Berührung bringen zu müssen, ist es zweckmässig, feste Substanzen, welche an den Gefässwänden leicht anhaften, in komprimierter Form (siehe unten) einzuführen.

Nachfolgend mögen beispielshalber die Ergebnisse angeführt werden, welche mit Naphtalin und Benzoësäure erhalten worden sind.

Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzpunkt 41°.
Zur Berechnung der Molekulargewichte benutzte molekulare Erhöhung: nach Versuchen von Eykman rund 70°.[1]

g.-Substanz	g.-Phenol	Beobachtete Erniedrigung	g.-Substanz auf 100 g. Phenol	Gefundene Molekular-erhöhung	Gefundenes Molekular-gewicht
		Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.			
0·0914	16·21	0·300	*0·56*	68·6	**131**
0·1891	„	0·614	*1·17*	67·2	**133**
0·5495	„	1·745	*3·39*	65·9	**136**
0·8403	„	2·605	*5·18*	64·4	**139**
		Bei grösster Verdünnung		**69·0**	**130**
0·3186	15·96	1·058	*2·00*	67·7	**132**
0·9409	„	2·958	*5·90*	64·2	**140**
		Bei grösster Verdünnung		**69·7**	**129**
		Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$.			
0·0990	17·37	0·316	*0·57*	67·6	**126**
0·2255	„	0·702	*1·30*	65·9	**130**
0·5590	„	1·703	*3·22*	64·5	**132**
0·8826	„	2.580	*5·08*	62·0	**138**
		Bei grösster Verdünnung		**68·5**	**125**

In ganz analoger Weise und nicht minder bequem lassen sich Bestimmungen in Naphtalin mit dem Schmelzpunkt 79—80° ausführen. Hier erhält man vermittelst eines einfachen Bunsenbrenners das Kühlwasser auf einer Temperatur von 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Die sehr geringe Menge Naphtalin, welche während des Versuchs von der kleinen Oberfläche sublimiert, kommt für die Berechnung nicht in Be-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 964. 1888 und 4, 497. 1889. Der Versuch lieferte für Phenol vom Schmelzpunkt 36·5° Werte von 67° bis 75°, für Phenol vom Schmelzpunkt 39·6° Werte von 70° bis 74·5°. Aus der latenten Schmelzwärme berechnet sich nach van't Hoff etwa 76°.

tracht. Da Naphtalin bei fast derselben Temperatur schmilzt, wo Benzol siedet und sich als Lösungsmittel ähnlich wie dieses verhält, kann es bisweilen mit Vorteil statt des siedenden Benzols Verwendung finden, vor welchem es sich durch eine mehr als $2^1/_2$fach grössere Konstante auszeichnet.

Als Beispiel mag ein Versuch mit Anthracen angeführt werden.

Lösungsmittel: Naphtalin vom Schmelzpunkt 79·7°.

Zur Berechnung der Molekulargewichte benutzte molekulare Erhöhung: nach Versuchen von Eykman rund 70°.[1])

g.-Substanz	g.-Naphtalin	Beobachtete Erhöhung	g.-Substanz auf 100 g. Naphtalin	Gefundene Molekularerhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
		Anthracen, $C_{10}H_{14} = 178$.			
0·2200	17·62	0·519	*1·25*	73·9	**169**
0·4368	„	1·016	*2·48*	72·9	**171**
0·7694	„	1·826	*4·37*	74·4	**168**
		Bei grösster Verdünnung		**73·3**	**170**

Der Anwendung schwerflüchtiger Lösungsmittel steht in vielen Fällen die schwierige Zurückgewinnung der gelösten Substanz im Wege.

Bemerkungen über das Eintragen von Substanz und das Einleiten des Erstarrens.

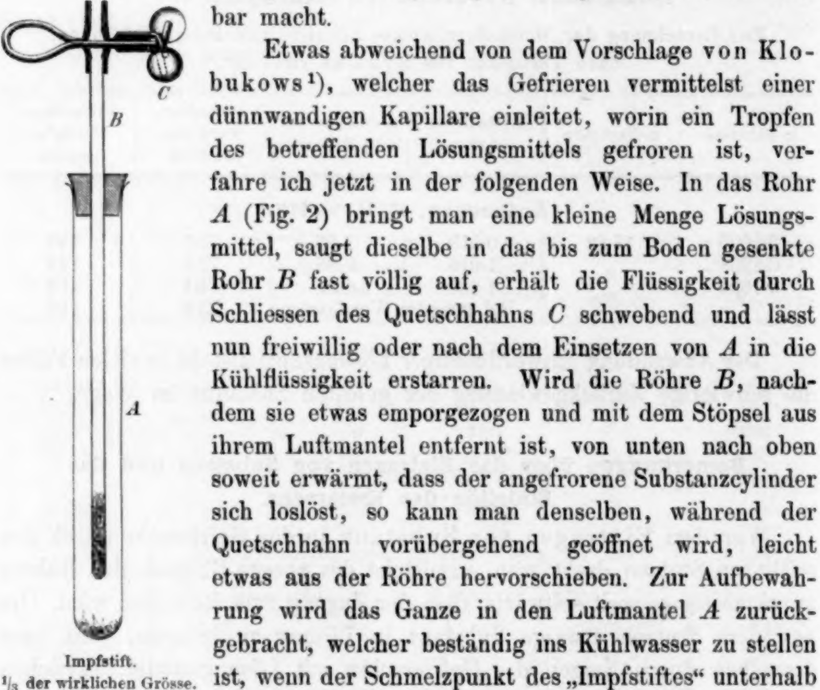
Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittelst des oberen Stöpsels den Rührer zweckmässig so weit seitwärts, dass der Zugang zum Rohr frei wird. Um aus dem Stutzen etwaige Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Teilchen Substanz, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver presst man zu Pastillen[2]). Dieselben kommen auch zur Verwendung, wenn die Versuche mit sehr wenig Lösungsmittel auszuführen sind. Bei Benutzung eines Thermometers mit kurzem Gefäss, wie es für die Siedemethode von mir empfohlen worden ist, genügen alsdann zur Ermittelung von Molekulargewichten etwa 5 ccm Lösungsmittel und einige Centigramme Substanz.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 113 und 203. 1889. Die Einzelwerte schwanken zwischen 68·3° und 76·6°. Aus der latenten Schmelzwärme berechnet sich nach van't Hoff 69·4°. [2]) Vgl. diese Zeitschr. **4**, 548.

Das Einimpfen von Krystallen zum Einleiten des Erstarrens lässt sich, wie früher mitgeteilt, in den meisten Fällen umgehen, es wird nur notwendig, wenn die Lösung soviel Substanz enthält, dass bei der Überkühlung eine Abscheidung derselben stattfinden würde. Bei meinem Apparat ist indessen das Einimpfen so bequem ausführbar, dass man dasselbe in allen Fällen anwenden wird, wo sich eine unbequeme Verzögerung der Krystallisation bemerkbar macht.

Fig. 2.



Impfstift.
1/3 der wirklichen Grösse.

Etwas abweichend von dem Vorschlage von Klobukows[1]), welcher das Gefrieren vermittelst einer dünnwandigen Kapillare einleitet, worin ein Tropfen des betreffenden Lösungsmittels gefroren ist, verfahre ich jetzt in der folgenden Weise. In das Rohr *A* (Fig. 2) bringt man eine kleine Menge Lösungsmittel, saugt dieselbe in das bis zum Boden gesenkte Rohr *B* fast völlig auf, erhält die Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahns *C* schwebend und lässt nun freiwillig oder nach dem Einsetzen von *A* in die Kühlflüssigkeit erstarren. Wird die Röhre *B*, nachdem sie etwas emporgezogen und mit dem Stöpsel aus ihrem Luftmantel entfernt ist, von unten nach oben soweit erwärmt, dass der angefrorene Substanzcylinder sich loslöst, so kann man denselben, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht etwas aus der Röhre hervorschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in den Luftmantel *A* zurückgebracht, welcher beständig ins Kühlwasser zu stellen ist, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstiftes" unterhalb der Lufttemperatur liegt.

Beim Versuch führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohres ein und berührt damit den Rührer am unteren Ende, während dieser mit der linken Hand in die Höhe gezogen wird. Da der Impfstift kompakt ist und unter den Schmelzpunkt abgekühlt bleibt, lässt er sich auch bei niedrig schmelzenden Substanzen wie Wassereis bequem handhaben.

Wie man den Gefrierapparat für solche Lösungsmittel anwenden kann, welche selbst nicht erstarren, hat in jüngster Zeit W. Nernst gezeigt.[2])

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 10. 1889. [2]) Diese Zeitschr. 6, 573. 1890.

Leipzig, physikalisch-chemisches Universitätslaboratorium, den 1. Feb. 1891.

Referate.

53. Refraktion und Dispersion von Fluorbenzol und ähnlichen Stoffen von J. H. Gladstone und G. Gladstone (Phil. Mag. (5) **31,** 1—9. 1891). Von S. Young haben die Verfasser Halogenbenzole erhalten, die sie auf ihr Refraktionsvermögen geprüft haben. Die Molekularrefraktion (n-Formel) ist für Fluorbenzol $M_D = 43{\cdot}70$, für Benzol 44·48, so dass Fluor eine geringere Atomrefraktion hat, als Wasserstoff. Wird diese für Wasserstoff gleich 1·31 gesetzt, so folgt für *Fl* der Wert 0·53. Durch Berechnung der Werte für die Refraktion von Flussspat erhalten die Verfasser 0·53. Fluorkalium giebt in gelöstem Zustande $M_D = 8{\cdot}28$, Fluorammonium 10·97, Fluorwasserstoff 2·64, Kieselflusssäure 15·03 bis 15·22. Aus diesen Werten ergiebt sich die Atomrefraktion des Fluors zwar ziemlich abweichend, weil alle Versuchsfehler auf den sehr kleinen Wert fallen, immer aber zeigt sich dieser Wert selbst ungewöhnlich gering.

Ebenso ist die Dispersion ausserordentlich klein; die des Fluorbenzols ist weit geringer, als die des Benzols, und dieselbe Eigenschaft zeigt sich an anderen Fluorverbindungen. Wie bekannt ist es ebendiese Eigenschaft, welche dem Flussspat die durch kein anderes Material ersetzbare Beschaffenheit zur Konstruktion von Mikroskoplinsen (Abbe-Zeisssche Apochromate) giebt. *W. O.*

---

54. Die magnetische Drehung von Salzlösungen von W. H. Perkin (Ch. News **62,** 255. 1890). Ähnliche auffällige Ergebnisse, wie mit den Säuren (**5,** 287) hat der Verfasser bei der Untersuchung einer Anzahl Salze erhalten. Die Zahlen (für ziemlich konzentrierte wässerige Lösungen) sind

$NaCl$	5·07	NaJ	18·87
KCl	5·38	KJ	18·69
$LiCl$	4·70	NH^4Cl	6·91
$CaCl^2$	9·09	NH^4Br	10·20
$MgCl^2$	9·10	NH^4Z	20·00
$NaBr$	9·03	$NaOH$	2·43
KBr	9·22	KOH	2·66
$NaHSO^4$	2·53	KNO^2	1·94
Na^2SO^4	2·88	KNO^3	1·54
Li^2SO^4	2·38	$NaNO^3$	1·28
NaH^2PO^4	3·48	$LiNO^3$	1·12
Na^2HPO^4	4·08	CaN^2O^6	2·14
Na^3PO^4	5·08	MgN^2O^6	2·03

Bei den Halogenverbindungen zeigen sich wieder Werte, welche mehr als doppelt so hoch sind, als sich aus den Konstanten berechnen, welche aus organischen (nicht elektrolytischen) Verbindungen abgeleitet sind. Bei den Sulfaten, Nitraten und Phosphaten, bei denen nach Ausweis früherer Bestimmungen die Auflösung der freien Säuren in Wasser (also der Übergang in Jonen) nur eine geringe Änderung hervorbringt, ist die Abweichung der Salze gering. Diese inte-

ressanten Beobachtungen sind ein weiteres Beispiel der Fälle, die mit den gewöhnlichen Anschauungen im Widerspruch, dagegen in bester Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie stehen. *W. O.*

---

55. **Über die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volum** von J. Joly (Chem. News **62**, 263. 1890). Mittelst des Dampfkalorimeters und unter Anwendung einer Differentialmethode fand der Verfasser, dass die Wärmekapazität der Gase bei konstantem Volum im allgemeinen nicht von der Dichte unabhängig ist und mit zunehmender Dichte anwächst. Die Versuche gingen von 7 bis 25 Atmosphären. Bei Luft waren die Abweichungen gering; der Wert ist 0·1721 bei der absoluten Dichte 0·0205, was 0·1715 bei einer Atmosphäre ergiebt, die Änderung mit der Dichte als linear vorausgesetzt. Kohlendioxyd gab $C_v = \varrho \times (0{\cdot}2064 + 0{\cdot}16577)$ für die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Dichte ϱ. Bei Wasserstoff war eine kleine aber deutliche negative Abweichung vorhanden, entsprechend dem Verhalten dieses Gases gegen das Boylesche Gesetz. *W. O.*

---

56. **Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Volume von Flüssigkeiten und ihren gesättigten Dämpfen** von S. Young (Ch. N. **62**, 279. 1890). Eine Röhre sei beiderseits geschlossen und mit einer Flüssigkeit teilweise gefüllt; der andere Teil enthalte Dampf. Jetzt werde der obere Teil, Dampf und ein Teil der Flüssigkeit auf höhere Temperatur gebracht, während der untere seine Temperatur behält, das Volum der Flüssigkeit notiert, ferner werde dieser Versuch in der Weise wiederholt, dass ein grösserer Teil der Flüssigkeit auf die höhere Temperatur gelangt. Dadurch erhält man zwei Gleichungen, aus denen sich die spezifischen Volume von Flüssigkeit und Dampf berechnen lassen. *W. O.*

---

57. **Der molekulare Zustand legierter Metalle** von Heycock und Neville (Chem. News. **62**, 280. 1890). Die Verfasser haben ihre früheren Versuche (**5**, 93; **6**, 190) auf Wismut, Kadmium und Blei als Lösungsmittel ausgedehnt und im wesentlichen eine Bestätigung der aus der Theorie der Lösungen folgenden Beziehungen gefunden. Auf die Einzelheiten der Arbeit wird nach Erscheinen der ausführlichen Abhandlung zurückzukommen sein. *W. O.*

---

58. **Über eine Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels und eine Methode, Platin-Widerstand-Thermometer zu normieren** von H. Callendar und E. H. Griffiths (Chem. News **63**, 1. 1891). Der Siedepunkt des Schwefels wurde mittelst des Luftthermometers mit grosser Sorgfalt bestimmt und ergab sich zu 444·53° für 76 cm Barometerstand ($g = 980{\cdot}61$ cm. g. s.). Darnach wurden Platin-Widerstands-Thermometer normiert und mit ihnen folgende Temperaturen bestimmt:

Siedepunkt.			Schmelzpunkt.	
Anilin	(76 cm)	184·13°	Zinn	231·68°
Naphtalin	„	217·94°	Wismut	269·22°
Methylacetat	„	223·03°	Kadmium	320·68°
Benzophenon	„	305·82°	Blei	327·69°
Quecksilber	„	356·76°	Zink	417·57°
Triphenylmethan	(77·08)	356·47°		

W. O.

---

59. Die Änderungen der elektromotorischen Kraft von Zellen aus Metallen, Platin und Salpetersäure von J. Burch und V. Veley (Chem. News **63**, 2. 1891). Wenn Kupfer, Silber, Wismut, Quecksilber mit Platin in Salpetersäure galvanisch verbunden werden, so entstehen elektromotorische Kräfte, die mit der Zeit zu einem Maximum anwachen. Dies Maximum ist durch die Entstehung von salpetriger Säure bedingt, denn man kann es durch den Zusatz derselben alsbald erzeugen. Wird Harnstoff, welcher die salpetrige Säure zerstört, hinzugefügt, so findet nur ein äusserst langsames Anwachsen der elektromotorischen Kraft statt.
W. O.

60. Die Bedingung chemischer Vorgänge zwischen Salpetersäure und gewissen Metallen von V. Veley (Chem. News **63**, 3. 1891). Die Auflösung der Metalle Quecksilber, Kupfer und Wismut in Salpetersäure ist ganz wesentlich durch die Gegenwart von salpetriger Säure bedingt.

Wasserstoff reduziert Salpetersäure bei Gegenwart von Kupfer- oder Bleinitrat. Merkurinitrat geht in das Merkurosalz über, Zink- und Wismutnitrat erleiden keine Änderung. *W. O.*

61. Herrn R. Schneider zur Antwort von A. Classen (Journ. f. pr. Ch. **43**, 133—138. 1891). Eine in ziemlich gereiztem Tone geschriebene Abwehr der Bemerkungen Schneiders (**7**, 93), aus der hervorzuheben wäre, dass der Verfasser, wie in seiner ersten Mitteilung erwähnt ist, auch mit dem Apparat von Schneider gearbeitet hat, und zu gleichen Resultaten wie nach dem Verfahren in Platinschalen gelangt ist. Er hält demgemäss seine Zahl aufrecht. *W. O.*

62. Über den elektrischen Widerstand der Metalle von H. Le Chatelier (C. r. **111**, 454—458. 1890). Metalle, welche keine Änderung ihres Molekularzustandes bei steigender Temperatur erfahren, ändern ihren Widerstand regelmässig, so Platin, Platin mit 10 Proz. Rhodium, Kupfer, Kupfer mit 10 Proz. Zinn, Kupfer mit 20 Proz. Nickel, Silber. Die Kurven, welche die Widerstände in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, verschieben sich von den reinen Metallen zu den Legierungen parallel sich selbst. Silber in Wasserstoff erhitzt zeigt bei 700° eine plötzliche Zunahme des Temperaturkoeffizienten; es nimmt Wasserstoff auf, der beim Abkühlen wieder entweicht und das Silber in hohem Masse brüchig zurücklässt.

Metalle, welche ihren Molekularzustand bei bestimmten Temperaturen ändern, zeigen entsprechende Änderungen der Widerstandskurven. Die Einzelheiten, welche der Verfasser anführt, müssen im Original nachgesehen werden, da sie keine Beziehungen allgemeiner Natur ergeben haben. *W. O.*

63. Über das Äquivalent des Terbiums von Lecocq de Boisbaudran (C. r. **111**, 474—475. 1890). Eine gut gereinigte Probe der Z_β genannten Erde ergab in zwei Versuchen durch Überführung in das Sulfat das Atomgewicht des dreiwertig angenommenen Metalls gleich 159.95, 159·01, Mittel 159·48. *W. O.*

64. Untersuchungen über das Äquivalent des Fluors von H. Moissan (C. r. **111**, 570—572. 1890). Fluornatrium wurde in das Sulfat übergeführt und gab $F = 19{\cdot}04$ bis 19·08, wobei $Na = 23{\cdot}05$ und $S = 32{\cdot}074$ angenommen sind.

Fluorcalcium, aus sehr verdünnter heisser Lösung von Fluorkalium mit Chlorcalcium krystallinisch erhalten, gab 19·02 bis 19·08. Fluorbaryum endlich liess sich nicht so gut behandeln und gab 19·05 bis 19·09. Der Verfasser nimmt als Mittel $F = 19·05$ an. *W. O.*

---

65. Über die Verwandtschaften des Jodes in gelöstem Zustande von H. Gautier und G. Charpy (C. r. **111**, 645—647. 1890). Quecksilber, mit Jodlösungen geschüttelt, giebt einen grünen Niederschlag von Quecksilberjodür. Enthält es Blei, so giebt es, mit braunen Jodlösungen (in Alkohol, Äther, Aceton) geschüttelt, einen gelben Niederschlag von Bleijodid. Violette Lösungen (Schwefelkohlenstoff, Chloroform) geben grünes Quecksilberjodür. Die Lösungsmittel mit Zwischenfarben geben auch Gemenge beider Jodüre. Der Vorgang wird so aufgefasst, dass in den braunen Lösungen sich zuerst Quecksilberjodid bildet, welches mit dem Blei Bleijodid giebt, während in den violetten Lösungen von vornherein Quecksilberjodür gebildet wird.

Die Verfasser betrachten diese interessanten Erscheinungen als einen Beweis, dass in den braunen Lösungen das Jod in einem komplizierteren Molekularzustande enthalten sei, als in den violetten. Man darf billig daran zweifeln, dass der Beweis zureichend ist. *W. O.*

---

66. Über die aktiven Amylverbindungen von Ph. A. Guye (C. r. **111**, 745—747. 1890). Der Verfasser hat zur Prüfung seiner Hypothese (**6**, 86) eine Anzahl aktiver Amylverbindungen untersucht und macht die vorläufige Mitteilung, dass die erhaltenen Ergebnisse sämtlich zu gunsten der Hypothese ausgefallen seien. Das Belegmaterial soll seinerzeit veröffentlicht werden. *W. O.*

---

67. Über die Zusammendrückbarkeit von Gemengen aus Luft und Kohlensäure von U. Lala (C. r. **111**, 819—821. 1890). Die Zusammendrückbarkeit liegt zwischen der der Bestandteile und nähert sich bei steigendem Druck der der Kohlensäure. Der Druck, wo sie mit letzterer übereinstimmt, liegt um so niedriger, je reicher das Gemenge an Kohlensäure ist. *W. O.*

---

68. Neues Verfahren zum Studium der Zusammendrückbarkeit und Ausdehnung der Flüssigkeiten und Gase. Ergebnisse für die Gase Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Luft. Von E. H. Amagat (C. r. **111**, 871—875. 1890). Die Röhren oder sonst passend geformten Gefässe werden in einen Cylinder gebracht, in welchem der Druck durch Einpumpen von Quecksilber erzeugt wird. Um die Einstellung des letzteren zu beobachten, sind seitlich am Cylinder zwei gegenüberstehende Stutzen angebracht, in welche Cylinder von Quarz gekittet sind, und die eine Durchsicht gestatten. Die Röhre ist an einem Stahlstabe befestigt, der durch eine Schraube gehoben und gesenkt werden kann, um den Quecksilbermeniskus in der Röhre zwischen die Fenster zu bringen, und so eine Ablesung zu ermöglichen.

Der Verfasser teilt in Tabellen die Volume der vier genannten Gase bei Drucken von 100 bis 1000 Atmosphären und bei Temperaturen von 0°, 99·5° und 199·5° mit, und leitet daraus die Koeffizienten $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dp}{dt}$ ab. Letzterer, der

Spannungskoeffizient, zeigt sich bei Wasserstoff unabhängig von der Temperatur; für Stickstoff ist er in höheren Temperaturen etwas kleiner, noch mehr für Sauerstoff.

Eine weitere Verfolgung der Isothermen bis 3000 Atmosphären zeigt, dass das Produkt *pv* nicht, wie das nach früheren begrenzteren Messungen zu erwarten war, nach Überschreitung des Minimums proportional dem Druck zunimmt. Vielmehr krümmen sich die entsprechenden Kurven etwas nach unten, d. h. die Zunahme wird bei sehr grossem Druck geringer, als der Proportionalität entspricht.

W. O.

---

69. Über verschiedene endotherme und exotherme Reaktionen der organischen Basen von A. Calson (C. r. **111,** 884—886. 1890). Entgegen der Annahme von Berthelot, dass bei der vom Verfasser beobachteten Fällung des Kalks aus Chlorcalciumlösungen durch Piperidin (**6,** 378) ein Doppelsalz gefällt werde, zeigt der Verfasser, dass der Niederschlag aus reinem Kalk besteht.

Chlorbaryum und Diisobutylaminchlorhydrid werden durch Oxalsäure gefällt; es bilden sich die unlöslichen Oxalate unter Entwicklung von 56 resp. 65 *K* Umgekehrt müssten die freien Basen auf Ammoniumoxalat unter Entwicklung von 80 resp. 75 *K* reagieren; doch findet nur die Reaktion mit Baryt, nicht die mit Diisobutylamin statt. Andererseits wird Diisobutylaminoxalat durch Ammoniak leicht zersetzt. Ebenso löst eine Lösung von Triäthylamin das Diisobutylaminoxalat mit — 66 *K* auf; dann scheidet sich das Diisobutylamin ab mit weiteren — 70 *K*, so dass im ganzen 136 *K* verbraucht werden.

Der Verfasser gedenkt, auf den Vorschlag Berthelots, diese Reaktionen auf die Wirkung „fremder Energien“, die wahrscheinlich in der Dissociation der Hydrate dieser Basen sowie ihrer Salze liegen sollen, zurückzuführen. Der Referent braucht wohl kaum hervorzuheben, dass alle diese Vorgänge sich auf Grundlage der Theorie der elektrolytischen Dissociation bei den bekannten oder leicht zu schätzenden Stärkeverhältnissen der Basen erklären resp. voraussehen lassen.

W. O.

---

70. Untersuchungen über die Refraktion und Dispersion einer Reihe isomorpher zweiaxiger Krystalle von Fr. L. Perrot (C. r. **111,** 967—969. 1890). Es wurden die Doppelsulfate $R'^2SO^4 + R''SO^4 + 6H^2O$ nach der Methode der totalen Reflexion untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält von den im Original gegebenen Werten für 7 Linien des Sonnenspektrums die auf die *D*-Linie bezüglichen; δ ist die Dichte.

R'	R''	α	β	γ	δ
K	*Zn*	1·49667	1·48360	1·47749	2·245
Rb	*Zn*	1·49755	1·48822	1·48326	2·59
Cs	*Zn*	1·50954	1·50496	1·50203	2·88
NH^4	*Zn*	1·49958	1·49342	1·48897	1·931
Tl	*Zn*	1·61711	1·60941	1·59341	3·7 ?
Rb	*Mg*	1·47820	1·46897	1·46699	2·42

Die ausführliche Abhandlung soll in den Arch. de Genève erscheinen. *W. O.*

---

71. Über die Absorptionsspektra der Jodlösungen von H. Rigollot (C. r. **112,** 38—40. 1891). Es wurden die Auslöschungen von Jodlösungen in 18 Lösungsmitteln von 12 verschiedenen Stellen des Spektrums gemessen. Dabei ergab sich, dass die entsprechenden Kurven bei analogen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol,

m-Xylol; Brom- und Jodäthyl; Amylchlorid, -bromid, -jodid; Chloroform, Bromoform u. s. w. am roten Ende des Spektrums zusammenfielen, während sie am violetten Ende auseinandergingen, und zwar meist so, dass das Lösungsmittel von höherem Molekulargewicht eine durchlässigere Lösung gab. Dabei verschiebt sich das Minimum für höhere molekulare Lösungsmittel etwas nach den kürzeren Wellen hin. *W. O.*

72. Über die Leitfähigkeit der isomeren organischen Säuren und ihrer Salze von D. Berthelot (C. r. **102**, 46—48. 1891). Der Verfasser teilt als neu die Thatsache mit, dass die Salze isomerer Säuren gleiche Leitfähigkeit besitzen, während die der freien Säuren verschieden ist. Ebenso findet er die Leitfähigkeit der Traubensäure und Weinsäure gleich. Auffallend ist dabei, dass der Verfasser zwar die Arbeiten des Referenten, durch welche diese Verhältnisse bereits vor Jahren klargelegt wurden, in derselben Abhandlung im allgemeinen citiert, dabei aber die Sache so darstellt, als sei sie erst durch ihn gefunden worden.

Ferner teilt der Verfasser mit, dass Salze einbasischer Oxysäuren bei einem Überschuss von Alkali verschiedene Leitfähigkeit aufweisen; aus den Zahlen lässt sich ableiten, dass Kali auf das Salz der Salicylsäure keine Wirkung hat, wohl aber auf die Salze der *m*- und *p*-Oxybenzoësäure. Dies entspricht den von Lellmann (**4**, 575) angegebenen Verhältnissen. Gemenge von Neutralsalzen und einbasischen Säuren mischen sich nach dem Verfasser gemäss dem Isohydrieprinzip von Arrhenius, während mehrbasische Säuren Abweichungen zeigen, die bei analogen Säuren analog sind. Zum Schluss werden einige Andeutungen über die Leitfähigkeiten von Gemengen aus den Amidobenzoësäuren und Salzsäure gemacht, welche gleichfalls einen Einfluss der Konstitution erkennen lassen. Die basischen Eigenschaften nehmen in der Reihe *m*, *p*, *o* ab. *W. O.*

Berichtigung.

Da durch ein Versehen dem Referenten keine Korrektur des Referat 12 Seite 95 zugeschickt worden ist, so sind leider eine Anzahl höchst störender Druckfehler stehen geblieben:

Zeile 1, statt Wiedeberg lies Wiedeburg
„ 12, „ vereint lies variiert
„ 17, „ hindurchwankt lies hindurchwandert
„ 18 und 19 soll heissen:
für $K_2C_2O_7$ $K = 121{\cdot}26 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$, $k = -13{\cdot}48\,\mathrm{g^{-1}\,cm^3}$
für $CuSO_4$ $K = 44{\cdot}79 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$, $k = -3{\cdot}467\,\mathrm{g^{-1}\,cm^3}$
Zeile 27, statt Scheffler lies Scheffer.

Ferner bittet man folgende Druckfehler zu verbessern:

S. 96, Z. 6 v. u. statt unserem lies näherem.
S. 230, Z. 5 v. o. statt wurde der Sauerstoff lies wurde der eintretende Wasserstoff von dem Sauerstoff.
S. 232, Z. 17 v. u. statt Luft lies Licht.
S. 235, Z. 14 v. u. statt P.6 lies Patridges.
S. 235, Z. 13 v. u. ist hinter offenbar nicht einzuschalten so gering, als sich aus dessen eigenen Rechnungen zu ergeben scheint.
S. 237, Z. 21 v. u. statt Bornheimer lies Bernheimer.
S. 240, Z. 16 v. o. und folgende ist überall statt Kalorimetrie zu lesen Kolorimetrie.

Über die Abspaltungsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen und ihre Beziehung zur stereochemischen Konstitution.

Von

W. P. Evans.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.)

(Mit 19 Textfiguren.)

Die Oxydbildung bei den Chlorhydrinen erfolgt unter einfachem Austritte von Chlorwasserstoff. Um diesen Austritt überhaupt möglich zu machen, müssen aber das Wasserstoff- und das Chloratom sich so sehr nähern, dass die chemische Anziehung zwischen beiden in der neuen Lage die vorhandenen innermolekularen Bindungskräfte zu überwinden vermag. Die Grenzen dieser Entfernung vermögen wir nicht zu messen; wenn jedoch die obenerwähnte Bedingung zutrifft, so muss die ursprüngliche Entfernung von Hydroxyl und Chlor im Chlorhydrinmolekül einen bedeutenden Einfluss auf die Fähigkeit zur Oxydbildung ausüben. Je kleiner diese ursprüngliche Entfernung von Hydroxyl und Chlor ist, desto kleiner wird die Arbeit sein um sie in die erforderliche Lage zu bringen. Es muss sogar jede stereochemische Formel eines Chlorhydrins, wenn sie die räumliche Anordnung der Atome darstellt, auch aufklären über die grössere oder geringere Leichtigkeit der Entstehung des Oxyds. Die nach demselben Prinzipe konstruierten Raumformeln einer Anzahl von Chlorhydrinen müssen also die Reihenfolge der Geschwindigkeiten der Oxydbildung für diese Chlorhydrine zeigen können.

Diesem Gedanken folgend wurden für eine Anzahl von Chlorhydrinen die stereochemischen Formeln entwickelt, wie sie sich aus ihren Bildungsweisen ergeben. Die sich hieraus theoretisch ableitenden Verhältnisse bezüglich der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffabspaltung wurden alsdann mit den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen, um zu ersehen, ob und in welchem Grade die Theorie mit den Ergebnissen der Versuche übereinstimmt. Es darf hier schon vor-

bemerkt werden, dass sich ein befriedigender Einklang beider ergeben hat.

Zur Untersuchung kamen folgende Chlorhydrine: von Monochlorhydrinen das diprimäre Äthylenchlorhydrin, in welchem Chlor und Hydroxyl an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind; das diprimäre Trimethylenchlorhydrin, in welchem Chlor und Hydroxyl an nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind; das primärsekundäre Monomethyläthylenchlorhydrin; das primärtertiäre asym. Dimethyläthylenchlorhydrin; das sekundärtertiäre Trimethyläthylenchlorhydrin; von Dichlorhydrinen das sym. diprimärsekundäre α-Dichlorhydrin; das asym. diprimärsekundäre β-Dichlorhydrin.

Darstellung der Chlorhydrine.

Äthylenchlorhydrin: Äthylenglykol, aus dem Bromide nach Demole[1]) dargestellt, wurde nach Ladenburg[2]) durch Behandlung mit Salzsäure in das Chlorhydrin übergeführt. Das aufs sorgfältigste gereinigte völlig farblose Präparat siedete unter einem Drucke von 758 mm bei 128·2° (nach Carius[3]) bei 128°).

Monomethyläthylenchlorhydrin: Das asym. Propylenglykol wurde nach Belohoubeck[4]) durch Destillation von entwässertem Glycerin mit Natronhydrat dargestellt und durch Behandlung mit Salzsäure, nach dem Morleyschen Verfahren[5]), in das Chlorhydrin übergeführt. Dieses siedete unter einem Drucke von 755 mm zwischen 127° und 127·5° (nach Oser[6]) bei 127°; nach Oppenheim[7]) bei 126°—128°).

Dimethyläthylenchlorhydrin: Reines Isobutyljodid wurde mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge behandelt und das entstandene Isobutylen mit unterchloriger Säure vereinigt. Das Chlorhydrin siedete unter einem Drucke von 736·4 mm zwischen 126° und 127°[8])

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. **7**, 641. 1874. [2]) Ber. d. d. ch. Ges. **16**, 1407. 1883.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **126**, 197. 1863. [4]) Ber. d. d. ch. Ges. **12**, 1872. 1879.
[5]) Ber. d. d. ch. Ges. **13**, 1805. 1880. [6]) Ann. d. Chem. u. Phar. Spl. **1**, 254.
[7]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Spl. **6**, 369.

[8]) Das asym. Dimethyläthylenchlorhydrin soll nach Angabe der meisten Lehrbücher bei 137° sieden, was nach meiner Erfahrung nicht der Fall ist. Fast sämtliche Angaben beruhen auf der erwähnten Arbeit Butlerows. Richter dagegen sagt: „Das Chlorhydrin des Isobutylenglykols $(CH_3)_2CCl—CH_2OH$ entsteht durch Addition von $ClOH$ zu Isobutylen, siedet bei 128°—130° u. s. w.“ Das von mir erhaltene Präparat wurde, um sicher zu sein, dass kein Chlorid beigemengt war, zum zweitenmal in Wasser gelöst, mit Äther ausgezogen und nach Abdestillieren des Äthers mehrere Tage lang über Schwefelsäure unter der Luftpumpe stehen

(nach Richter[1]) bei 128°—130°; nach Butlerow[2]) bei 137°).

Trimethyläthylenchlorhydrin: Aus käuflichem Amylen wurde, nach dem Verfahren von Wischnegradsky[3]), das Trimethyläthylen gewonnen, welches dann nach Carius[4]) mit unterchloriger Säure behandelt wurde. Das so entstandene Chlorhydrin bildete eine farblose stark riechende Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 752 mm zwischen 154° und 155° siedete (nach Bauer[5]) und nach Carius[6]) bei etwa 155°).

Trimethylenchlorhydrin: Trimethylenbromid, aus Allylbromid dargestellt, wurde nach Zander[7]) mittelst Kaliumkarbonat verseift und das entstandene Glykol nach dem Ladenburgschen Verfahren, welches sich auch hier mit gutem Erfolge anwenden liess, mittelst Salzsäure in das Chlorhydrin übergeführt. Es siedete unter einem Drucke von 758 mm zwischen 160° und 161·3° (160°—162°).[8])

Sym. α-Dichlorhydrin: Das angewandte Präparat wurde nach der Clausschen[9]) Methode dargestellt, zur Befreiung von etwaigen unlöslichen Körpern in Wasser gelöst, filtriert, mit Äther ausgezogen und nach Abdestillieren des Äthers fünfmal rektifiziert. Bei jedesmaliger Destillation wurde nur die mittlere Fraktion des vorhergehenden Destillats genommen. Das vollkommen farblose Chlorhydrin siedete unter einem Drucke von 751·5 mm bei 174·2° (nach Claus[10]) bei 178° unkorrigiert; nach Hübner und Müller[11]) bei 174°; nach Markownikoff[12]) bei 172°—174°).

Asym. β-Dichlorhydrin: Allylchlorid wurde nach v. Gegerfelt[13]) direkt mit unterchloriger Säure vereinigt. Das gereinigte Präparat siedete unter einem Drucke von 738 mm zwischen 182° und 182·5° (nach v. Gegerfelt[14]) bei 180°—183°; nach Tollens[15]) bei 182°—182·5°; nach Hübner und Müller[16]) bei 182°).

---

gelassen. Es wurde jetzt überdestilliert und die bei fast konstanter Temperatur siedende Hauptmenge wiederum unter der Luftpumpe stehen gelassen. Bei abermaliger Destillation war der Siedepunkt derselbe. Die letzten Tropfen gingen unter 131° über.

[1]) Org. Chem. 5. Aufl. 1888, S. 317. [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 26. 1867. [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **190**, 328. 1878. [4]) Ann d. Chem. u. Pharm. **126**, 199. 1863. [5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **115**, 90. 1860. [6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **126**, 199. 1863. [7]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **214**, 178. 1882. [8]) Ann. Chim. Phys. (5) **14**, 1491. Nach Richters Tabellen 1884, S. 37. [9]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **168**, 42. 1873. [10]) Ebendaselbst. [11]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **159**, 173. 1871. [12]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **208**, 349. 1881. [13]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 720. 1873. [14]) Ebendaselbst. [15]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **156**, 164. 1870. [16]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **159**, 179. 1871.

Entwickelung der stereochemischen Formeln.

Die Entwickelung der Raumformeln wird auf die Lebel- van't Hoffsche Theorie der tetraëdrischen Kohlenstoffatome gestützt. Um unnötige Wiederholung zu vermeiden seien hier folgende stereochemische Grundsätze, im allgemeinen mit den Worten von Wislicenus[1]), kurz angegeben:

1. Beim Übergange einer zweiwertigen Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einwertige müssen, vorausgesetzt, dass kein anderer Vorgang als der der einfachen Addition und der Lösung nur eines der zwei Valenzenpaare erfolgt, die zwei eintretenden Radikale auf dieselbe Seite der gemeinsamen Axe beider Kohlenstoffatome fallen.

2. In der gesättigten Verbindung ist nun die Änderung der Lage der Radikale durch Drehung des einen Kohlenstoffatomes gegen das andere möglich.

3. Die in einem Verbindungsmolekül auch nicht direkt miteinander vereinigten Elementaratome wirken noch anziehend -- und zwar nicht gravitierend, sondern chemisch anziehend — aufeinander.

4. Die Ursache dieser gegenseitigen innermolekularen Einwirkungen nicht direkt miteinander verbundener Elementaratome sind die Wirkungen der spezifischen Affinitäten. Unter dem Einflusse derselben muss die Drehung der beiden einwertig miteinander verbundenen Kohlenstoffatome, deren jedes verschiedene Arten von Radikalen bindet, in der Weise erfolgen, dass die mit den grösseren Affinitäten aufeinander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern.

5. Auch vermögen diese innermolekularen Wirkungen nicht nur Drehung um, sondern auch Ablenkung von der gemeinsamen Axe hervorzurufen.

Mit Hilfe dieser Grundsätze sollen jetzt für die in Betracht kommenden und nach den oben angegebenen Verfahren dargestellten Chlorhydrine die stereochemischen Formeln hergeleitet werden.

Äthylenchlorhydrin: Das Äthylenbromid kann, da es aus dem ungesättigten Äthylen durch Überführung der doppelten Bindung in eine einfache entsteht, zuerst nur diejenige ungünstige Konfiguration annehmen, in welcher die zwei eingetretenen Bromatome direkt übereinander stehen. Diese Anfangsstellung wird aber infolge der Affinitätsverhältnisse sofort durch Drehung in eine bevorzugtere übergehen und zwar in die der Mittellage[2]), d. h. so dass die Radikale des oberen

[1]) Wislicenus, „Die räumliche Anordnung der Atome etc." 1889.

[2]) Solche Mittelkonfigurationen sind im Gegensatz zu den Konfigurationen mit korrespondierender Lage (Wislicenus), die ich hier als „Übereinanderlage"

Kohlenstoffatomes sich über der Mitte zwischen je zwei an dem unteren Kohlenstoffatome angelagerten Radikalen befinden. Diese vollständig symmetrische Konfiguration ist unzweifelhaft die bevorzugte und daher diejenige, welche unter allen Umständen in grösster Zahl vorhanden sein wird. Das Bromid geht leicht ohne Stellungsänderung in Glykol und Chlorhydrin über.

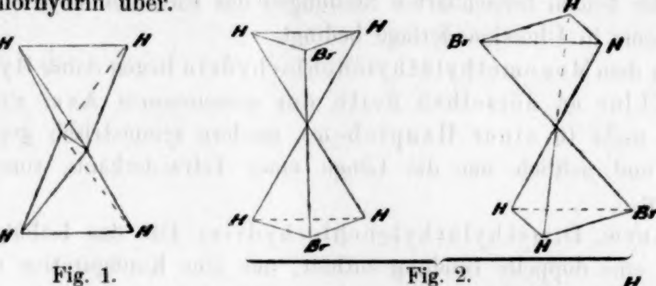


Fig. 1. Fig. 2.

In dem Äthylenchlorhydrin liegen dann Chlor und Hydroxyl zwar in einer Hauptebene[1]) des Systems, doch an verschiedenen Seiten der gemeinsamen Axe, d. h. einander gegenüber.

Monomethyläthylenchlorhydrin: Das Affinitätsverhältnis

$$2(H\cdot OH) > (H\cdot H) + (OH\cdot OH)$$

Fig. 3.

giebt als bevorzugteste Konfiguration für Glycerin diejenige, in welcher jede Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatome in Übereinanderlage

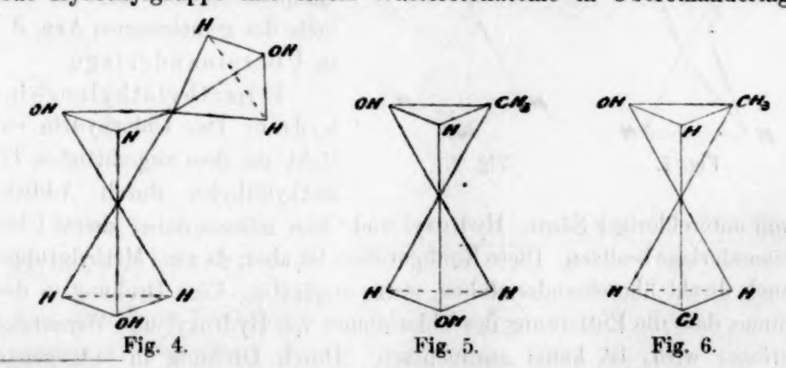


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

bezeichnet habe, besprochen worden besonders von Auwers („Entwickelung der Stereochemie“, 1890, S. 137).

[1]) Unter „Hauptebene“ ist hier und im folgenden irgend eine Ebene gemeint, welche bei aufrechter Stellung des Systems durch die Schwerpunkte beider bezw. aller Kohlenstofftetraëder gelegt werden kann.

steht. Das Glycerin geht ohne Änderung der Konfiguration durch Austritt eines Sauerstoffatomes in Monomethyläthylenglykol über. Aus diesem entsteht, auch ohne Stellungsänderung, durch Austausch der primären Hydroxylgruppe gegen ein Chloratom das Chlorhydrin. Diese Anfangskonfiguration ist auch die bevorzugteste, weil eine Drehung in eine der beiden benachbarten Stellungen das Eintreten zweier Wasserstoffatome in Übereinanderlage bedingt.

In dem Monomethyläthylenchlorhydrin liegen daher Hydroxyl und Chlor an derselben Seite der gemeinsamen Axe; sind aber nicht mehr in einer Hauptebene, sondern symmetrisch gegen dieselbe und seitlich um die Länge einer Tetraëderkante voneinander entfernt.

Asym. Dimethyläthylenchlorhydrin: Für das Isobutylen ist, da es eine doppelte Bindung enthält, nur eine Konfiguration möglich, und aus dieser Verbindung muss bei der Vereinigung mit unterchloriger Säure eine Konfiguration entstehen, in welcher Hydroxyl und Chlor Übereinanderlage haben. Wie aus den Oxydationsprodukten hervorgeht, tritt das Chloratom mit demjenigen Kohlenstoffatome in Verbindung, an welches sich schon die Methylgruppen angelagert haben. Da die Affinitäten schon symmetrisch geordnet sind, so ist kein Grund zur Annahme einer Drehung vorhanden.

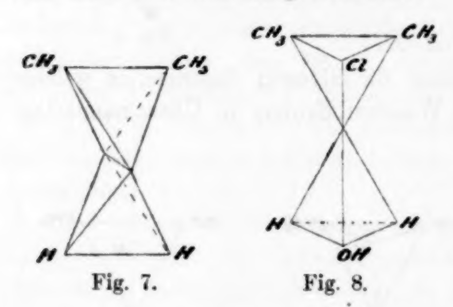


Fig. 7. Fig. 8.

In dem Dimethyläthylenchlorhydrin liegen also Hydroxyl und Chlor in einer Hauptebene und an derselben Seite der gemeinsamen Axe, d. h. in Übereinanderlage.

Trimethyläthylenchlorhydrin: Das Chlorhydrin entsteht aus dem ungesättigten Trimethyläthylen durch Addition von unterchloriger Säure. Hydroxyl und Chlor müssen daher zuerst Übereinanderlage besitzen. Diese Konfiguration ist aber, da zwei Methylgruppen auch direkt übereinander stehen, etwas ungünstig. Eine Drehung in dem Sinne, dass die Entfernung des Chloratomes von Hydroxyl und Wasserstoff grösser wird, ist kaum anzunehmen. Durch Drehung in entgegengesetzter Richtung, so dass Wasserstoff und Chlor direkt übereinander kommen, entsteht eine Konfiguration, die zwar etwas günstiger ist, aber nicht in dem Masse, dass man sie als unbedingt bevorzugteste ansehen muss. Vielmehr scheint es, als ob beide Konfigurationen in ziemlich

gleicher Zahl vorhanden sein werden. In beiden Fällen wird auch eine Ablenkung[1]) der zwei Kohlenstoffatome von der gemeinsamen Axe vorauszusehen sein, infolge der gegenseitigen Abstossung zwischen den übereinander befindlichen Methylgruppen. Diese Ablenkung bewirkt in beiden Fällen eine Annäherung von Hydroxyl und Chlor.

Von der Ablenkung abgesehen liegen in dem ersten Falle Hydroxyl und Chlor wie beim Dimethyläthylenchlorhydrin, in dem zweiten Falle wie beim Monomethyläthylenchlorhydrin.

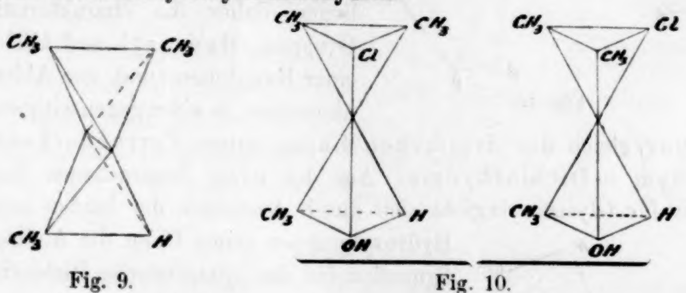


Fig. 9. Fig. 10.

Trimethylenchlorhydrin: Die Konfiguration des Allylbromids ist durch die doppelte Bindung bestimmt. Beim Eintritte von Bromwasserstoff entsteht das Trimethylendibromid, welches demgemäss im Entstehungszustand zwei Wasserstoffatome in Übereinanderlage enthält.

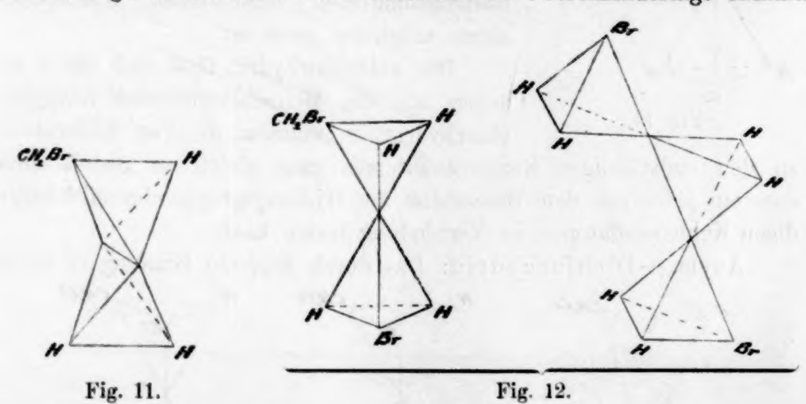


Fig. 11. Fig. 12.

Hier, wie beim Äthylenchlorhydrin haben wir die Bedingungen für die sogenannte Mittellage. Durch Drehung kommen die zwei Bromatome

[1]) Von der Ablenkung, welche bei den anderen Chlorhydrinen infolge der verschieden starken Anziehungskräfte entstehen, konnte vorläufig abgesehen werden. Sicherlich wird sie nur klein sein im Vergleiche zu derjenigen Ablenkung, die, wie oben, aus einer Abstossung einerseits und einer Anziehung anderseits erfolgt.

direkt über bezw. unter die Mitte zwischen die zwei Wasserstoffatome des mittleren Kohlenstoffatomes. Das Chlorhydrin behält dieselbe Konfiguration. Hier wieder kommt Abstossung zwischen gleichen in Übereinanderlage stehenden Atomen in Betracht. Eine Ablenkung wird in dem Sinne stattfinden, dass Hydroxyl und Chlor sich einander nähern.

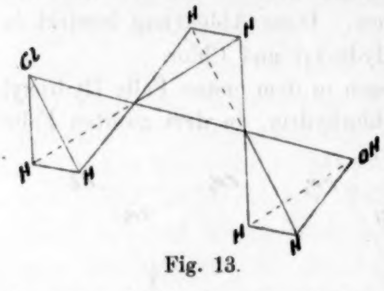


Fig. 13.

In Trimethylenchlorhydrin liegen daher die charakteristischen Gruppen, Hydroxyl und Chlor, in einer Hauptebene und, von Ablenkung abgesehen, in einer gegenseitigen Entfernung gleich der dreifachen Länge einer Tetraëderkante.

Sym. α-Dichlorhydrin: Aus der schon besprochenen Konfiguration für Glycerin ergiebt sich durch Austausch der beiden primären Hydroxylgruppen gegen Chlor die Anfangskonfiguration für das symmetrische Dichlorhydrin. Diese zuerst eintretende Konfiguration ist auch die bevorzugteste. Chlor und Wasserstoff befinden sich in Übereinanderlage, während die gegenseitige Entfernung der mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoffatome möglichst gross ist.

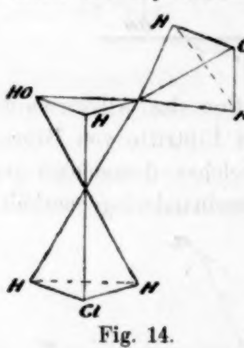


Fig. 14.

Das α-Dichlorhydrin lässt sich daher ansehen als ein Monochlormonomethyläthylenchlorhydrin, in welchem die zwei Chloratome an den endständigen Kohlenstoffatomen ganz gleich so gestellt sind, dass ein jedes mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe des mittelständigen Kohlenstoffatomes in Verbindung treten kann.

Asym. β-Dichlorhydrin: Das durch doppelte Bindung in seiner

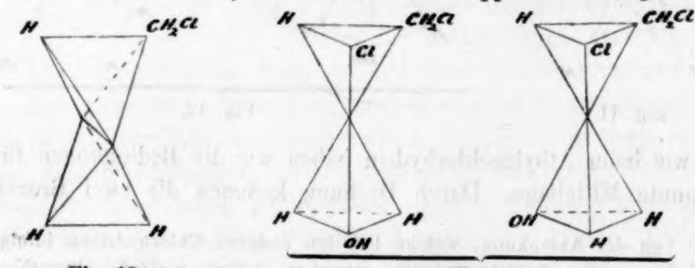


Fig. 15. Fig. 16.

Struktur bestimmte Allylchlorid geht beim Lösen der doppelten Bin-

dung und Eintritt von unterchloriger Säure in das asym. Dichlorhydrin über. Da aber zwei Wasserstoffatome sich übereinander befinden, so ist diese Anfangskonfiguration eine ungünstige. Durch Drehung geht sie in diejenige über, in welcher über jedem Chlor bezw. Hydroxyl ein Wasserstoffatom steht. Auch hier findet entsprechende Anziehung und Abstossung der Radikale und dadurch Neigung der Kohlenstoffatome statt.

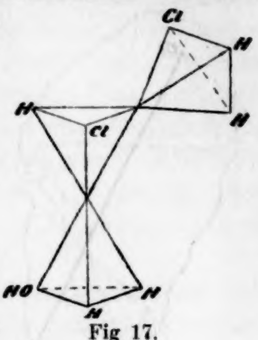


Fig 17.

Der Hauptunterschied zwischen dem α- und dem β-Dichlorhydrin scheint daher darin zu liegen, dass, während bei dem ersten beide Chloratome ohne innermolekularen Platzwechsel austreten können, in dem zweiten dies nur mit dem einen Chloratome geschehen kann.

Theoretische Ableitung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Nach obigen Anschauungen sind in den vorkommenden Molekülen vier Hauptlagen der charakteristischen Chlorhydringruppen[1]) zu betrachten. Diese sind in den Fig. 18 und 19 dargestellt, wo jedesmal die Entfernung *Cl—OH* durch eine fette Linie angedeutet ist.

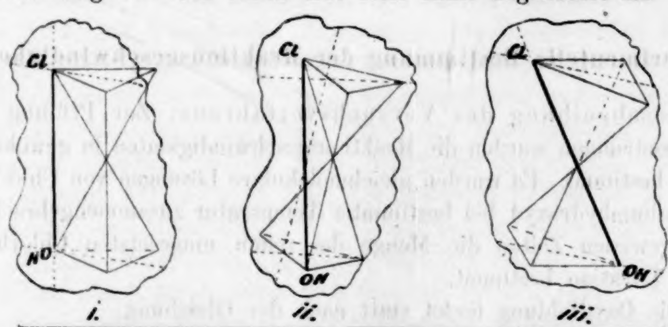


Fig. 18.

---

[1]) Es lassen sich die gegenseitigen Entfernungen von *Cl* und *OH*, als Punkte gedacht, leicht berechnen. Wenn wir die Entfernung des Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einem Eckpunkte desselben als Einheit betrachten (Alex. Naumann, Ber. d. d. chem. Gesell. 23, 477. 1890), so beträgt die Entfernung *Cl—OH* für:

	Figur	I	2·6666
	„	II	3·1269
	„	III	3·2659
	„	IV	4·8990

Von diesen vier Stellungen entspricht:

die erste dem Dimethyläthylenchlorhydrin,
die zweite dem Monomethyläthylenchlorhydrin, β-Dichlorhydrin und α-Dichlorhydrin; wobei zu berücksichtigen ist, dass das α-Dichlorhydrin zwei, das β-Dichlorhydrin nur ein aktives Chloratom enthält,
die dritte dem Äthylenchlorhydrin,
die vierte dem Trimethylenchlorhydrin.

Fig. 19.

Für das Trimethyläthylenchlorhydrin bleibt die Wahl zwischen der ersten und zweiten Stellung offen.

Hieraus geht ohne weiteres hervor, dass von allen betrachteten Chlorhydrinen das Trimethylenchlorhydrin am wenigsten der Oxydbildung fähig ist; dass das Äthylenchlorhydrin weniger Neigung zur Oxydbildung haben sollte als Monomethyläthylen-, dieses wiederum weniger als Dimethyläthylenchlorhydrin; dass das Oxyd Epichlorhydrin langsamer aus β-Dichlorhydrin entstehen sollte als aus α-Dichlorhydrin.

Experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Beschreibung des Versuchsverfahrens: Zur Prüfung dieser Voraussetzungen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten in gewöhnlicher Weise bestimmt. Es wurden gleichmolekulare Lösungen von Chlorhydrin und Kaliumhydroxyd bei bestimmter Temperatur zusammengebracht und nach gewissen Zeiten die Menge des schon umgesetzten Chlorhydrins durch Titration bestimmt.

Die Oxydbildung findet statt nach der Gleichung:

$$R\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown Cl} + KOH = R = O + KCl + HOH.$$

Die einfachste Methode zur Erforschung des Zustandes der Mischung

Solche Zahlen besitzen aber nur einen qualitativen Wert, weil sie die wirklichen Dimensionen der angelagerten Atome nicht berücksichtigen können. Auch ist dabei von der oben besprochenen Ablenkung abgesehen, welche jedoch in den Fällen I und II eine weit grössere Rolle spielen dürfte als in den Fällen III und IV.

wäre das Zurücktitrieren der noch vorhandenen Kalilauge mit einer verdünnten Säure. Dieses Verfahren lässt sich aber nicht anwenden, da das Oxyd, welches im Laufe der Reaktion gebildet wird, sich sofort mit Säuren unter Esterbildung vereinigt. Es wurden deshalb die zu untersuchenden Proben der Mischung zur bestimmten Zeit mit einem Überschuss von Säure versetzt. Es konnte dann der Überschuss an Säure mit einer verdünnten Natriumkarbonat-Lösung genau neutralisiert und in der neutralen Lösung die Menge des während der Reaktion gebildeten Kaliumchlorids nach Mohr durch Silberlösung bestimmt werden.

Zur Erhaltung der Mischung bei konstanter Temperatur diente folgender Apparat. In einem doppelwandigen Thermostaten befand sich ein etwa 600 cm³ fassender Rundkolben, durch dessen zweifach durchbohrten Stopfen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren führten. Von diesen Glasröhren ging die eine bis zum Boden des Kolbens und trug an ihrem äussern nach unten zu gebogenen Ende einen Glashahn. Die zweite endete kurz unter dem Stopfen und stand mittels eines eingeschalteten Dreiweghahnes mit einem Gasometer in Verbindung. Das Gasometer wurde vor Anfang der Versuche mit kohlensäurefreier Luft gefüllt. Durch den Dreiweghahn konnte das Gasometer auch mit der ersten Glasröhre in Verbindung gebracht werden. Beim Ausführen eines Versuches wurden 250 cm³ der betreffenden Chlorhydrinlösung in einem Bade auf beinahe die Temperatur des Thermostaten erwärmt, in den Kolben gegossen und wenigstens eine Stunde stehen gelassen, damit sie genau die Temperatur des Thermostaten annehmen konnten. Etwa vier Sekunden[1]) vor dem Beginn der Beobachtungszeit wurden, indem ein ziemlich rascher Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat ging, die schon in dicht geschlossenem Kolben auf die nötige Temperatur erwärmten 250 cm³ Kalilösung in den Kolben hineingegossen. Der Stopfen wurde rasch zugemacht und die Hähne so gestellt, dass der Inhalt des Kolbens unter dem Gasometerdrucke stand. Es konnte jetzt beim Aufdrehen des Ausflusshahnes ein beliebiges Quantum der Mischung entfernt werden. Es wurden jedesmal 75 cm³ genommen, und zwar in der Weise, dass ein schon mit 25 cm³ verdünnter Säure beschickter 100 cm³-Messkolben genau bis zur Marke gefüllt wurde. Die weitere Behandlung der Probe ergiebt sich aus dem schon Bemerkten.

Konzentration und Temperatur. Zuerst wurden Versuche mit $^1/_{10}$-Normallösungen angestellt. Infolge der enormen Umsetzungsgeschwin-

---

[1]) Das Hineingiessen dauerte durchschnittlich 8 Sekunden.

digkeiten, welche einige der untersuchten Chlorhydrine besitzen, mussten die Lösungen zu $^1/_{50}$-normal verdünnt werden. Einige Umsetzungen gehen auch bei dieser Verdünnung mit solcher Geschwindigkeit vor sich, dass eine genaue Bestimmung derselben kaum möglich ist. Die Verdünnung konnte aber in anderen Fällen nicht mit Vorteil weiter getrieben werden, da die Bestimmung von kleinen Chlormengen in grossen Flüssigkeitsmassen nicht ohne Schwierigkeit ist. Es wurden deshalb sämtliche Versuche mit $^1/_{50}$-Normallösungen angestellt. Mit jedem Chlorhydrin wurden drei Versuchsreihen gemacht, und zwar bei Temperaturen von 24·5°, 34°, 43·6° C.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Oxydbildung folgt unter den obenerwähnten Umständen durch Wechselwirkung zwischen zwei in gleichmolekularen Mengen vorhandenen Körpern und sollte sich deshalb als eine Reaktion zweiter Ordnung verfolgen lassen. Die bekannte Guldbergsche Gleichung nimmt hier, da die beiden wirksamen Körper in gleichmolekularen Mengen vorhanden sind, die einfachste Form an:

$$\frac{dx}{d\theta} = C(A-x)^2,$$

welche integriert giebt:

$$\frac{1}{A-x} = C\theta + \text{konst.}$$

Bestimmt man die Konstante, so dass x und θ gleichzeitig verschwinden, so folgt:

$$\frac{1}{A-x} = C\theta + \frac{1}{A}$$

oder

$$\frac{x}{A-x} = AC.\theta.$$

Es ist in folgenden Versuchen immer $AC = \frac{1}{\theta}\frac{x}{A-x}$ berechnet worden, welches, der Gleichung nach, von konstantem Werte sein sollte.

Versuchsergebnisse. Die Resultate sind in folgenden Tabellen angegeben. In der ersten Kolumne steht die in Minuten gemessene Zeit θ; in der zweiten die zur Zeit θ vorhandene Menge Kaliumchlorid x. Die dritte giebt den Wert von $\frac{x}{A-x}$ an, wo A die ursprünglich vorhandene Menge Kaliumhydroxyd ist; und schliesslich die vierte die Geschwindigkeitskonstante AC.

Versuchsreihe I.

Gleiche Volume $\begin{cases} \frac{N}{50} \text{ Äthylenchlorhydrin} \\ \frac{N}{50} \text{ Kaliumhydroxyd.} \end{cases}$

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	·00028	·0067	·0067
2	·00054	·0130	·0065
3	·00081	·0196	·0065
5	·00130	·0318	·0063
7	·00175	·0434	·0062
11	·00267	·0685	·0062
16	·00367	·0957	·0059
25	·00511	·1385	·0056
60	·01019	·3204	·0053
b) Temperatur 34°.			
1	·00079	·0191	·019
3	·00204	·0510	·017
7	·00435	·1155	·016
11	·00637	·1788	·016
16	·00888	·2681	·016
21	·01080	·3462	·016
26	·01263	·4301	·015
40	·01660	·6538	·016
c) Temperatur 43·6°.			
1	·00205	·0513	·051
2	·00370	·0961	·048
3	·00530	·1431	·047
5	·00832	·2471	·049
7	·01023	·3221	·046
11	·01425	·5137	·046
16	·01809	·7560	·046
21	·02073	·9750	·046

Versuchsreihe II.

Gleiche Volume $\begin{cases} \frac{N}{50} \text{ Monomethyläthylenchlorhydrin.} \\ \frac{N}{50} \text{ Kaliumhydroxyd.} \end{cases}$

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	·00185	·0460	·046
2	·00337	·0872	·043
3	·00459	·1227	·040
5	·00662	·1867	·037
7	·00838	·2493	·035
11	·01156	·3798	·034
16	·01481	·5448	·034
26	·01950	·8670	·033

b) Temperatur 34°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	·00503	·1360	·136
2	·00898	·2720	·136
3	·01190	·3954	·131
5	·01570	·5971	·119
7	·01854	·7906	·112
11	·02130	1·0295	·093

c) Temperatur 43·6°.

1	·00907	·2755	·275
2	·01407	·5037	·251
3	·01676	·6642	·221
5	·02030	·9363	·187
7	·02227	1·1293	·161
11	·02491	1·4584	·132

Versuchsreihe III.

Gleiche Volume $\left\{\begin{array}{l}\frac{N}{50}\text{ Asym. Dimethyläthylenchlorhydrin}\\ \frac{N}{50}\text{ Kaliumhydroxyd.}\end{array}\right.$

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
0·5	·01830	·7730	1·54
1	·02357	1·279	1·27
2	·02883	2·196	1·09
3	·03068	2·712	·90
4	·03236	3·360	·84
5	·03353	3·967	·79
7	·03555	5·522	·78

b) Temperatur 34°.

0·5	·02816	2·036	4·07
1	·03275	3·544	3·54
2	·03555	5·522	2·76
3	·03700	7·416	2·37
5	·03857	11·280	2·25

c) Temperatur 43·6°.

0·5	·03342	3·900	7·80
1	·03555	5·522	5·52
2	·03700	7·416	3·70
3	·03751	8.373	2·79

Versuchsreihe IV.

Gleiche Volume $\left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{50} \text{ Trimethyläthylenchlorhydrin} \\ \frac{N}{50} \text{ Kaliumhydroxyd.} \end{array} \right.$

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
0·5	·01828	0·771	1·54
1	·02282	1·190	1·19
2	·02695	1·792	0·89
3	·02912	2·280	0·76
5	·03122	2·889	0·57
7	·03311	3·729	0·53

b) Temperatur 34°.

0·5	·02776	1·951	3·90
1	·03169	3·084	3·08
2	·03372	4·078	2·03
3	·03474	4·792	1·59
5	·03589	5·884	1·17

c) Temperatur 43·6°.

0·5	·03248	3·415	6·42
1	·03458	4·653	4·65
2	·03607	6·092	3·04

Versuchsreihe V.

Gleiche Volume $\left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{50} \text{ Trimethylenchlorhydrin.} \\ \frac{N}{50} \text{ Kaliumhydroxyd.} \end{array} \right.$

Dieses Chlorhydrin geht nur äussert langsam in Wechselwirkung mit Kaliumhydroxyd. Bei 24·5° konnte innerhalb dreier Tage keine Reaktion festgestellt werden. Es wurden zwar einige Minuten nach der Mischung etwa 2·2 cm³ Silberlösung verbraucht. Da aber der Verbrauch sich mit der Zeit nicht vermehrte, mussten diese 2·2 cm³ einer fremden Beimischung, wahrscheinlich gewöhnlichem Propylenchlorhydrin, zugeschrieben werden.

Bei 43·6° wurden an Silberlösung verbraucht:

nach 1 Minuten 2·3 cm³
„ 43 „ 3·2 „
„ 2701 „ 5·75 „

Zahlen, die einem durchschnittlichen Werte:

$$AC = 0{\cdot}000018$$

entsprechen.

Versuche mit derselben Konzentration bei einer Temperatur von 69° gaben auch sehr niedrige Werte von AC. Auch nach Reboul[1]) wird selbst das reine Chlorhydrin „von konzentrierter Kalilauge nur sehr langsam angegriffen".

Versuchsreihe VI.

Gleiche Volume $\begin{cases} \frac{N}{50} \text{ Sym. } \alpha\text{-Dichlorhydrin} \\ \frac{N}{50} \text{ Kaliumhydroxyd.} \end{cases}$

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC[2])
0·5	·01177	·390	·78
1	·01825	·768	·76
2	·02564	1·568	·78
3	·03006	2·521	·83
4	·03264	3·491	·87
5	·03471	4·405	·88
8	·03751	6·846	·85

b) Temperatur 34°.

0·5	·02245	1·149	2·29
1	·02939	2·332	2·33
2	·03527	5·249	2·62
4	·03919	13·997	3·49

c) Temperatur 43·6°.

0·5	·03320	3·777	7·45
1	·03768	8·742	8·74
1·5	·03936	14·966	9·64

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1448. 1874.

[2]) Diese zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit hat wohl zum Teil ihren Grund in Versuchsfehlern. Die Werte von $A-x$ sind, im Verhältnis zu denen von x, so klein, dass ein kleiner Fehler in der Bestimmung von x (entweder direkt im Titrieren oder indirekt durch Zeitfehler) einen sehr grossen Einfluss auf die Konstante AC ausübt. Auch muss man die grosse Wärmemenge berücksichtigen, welche bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf α-Dichlorhydrin frei wird. Da die Reaktion so sehr schnell vor sich geht, so hat diese freiwerdende Wärme keine Gelegenheit sich gleichmässig im Thermostaten zu verteilen, muss vielmehr lokale Temperatursteigerung verursachen.

Versuchsreihe VII.

Gleiche Volume { Asym. β-Dichlorhydrin / Kaliumhydroxyd.

a) Temperatur 24·5°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
0·5	·00561	·1514	·30
1	·00907	·2755	·27
2	·01350	·4738	·23
3	·01675	·6642	·22
5	·02059	·9574	·19
7	·02283	1·190	·17

b) Temperatur 34°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
0·5	·00839	·2493	·49
1	·01313	·4549	·45
2	·01855	·7906	·39
3	·02227	1·129	·37

c) Temperatur 43.6°.

θ	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
0·5	·01263	·4301	·86
1	·01854	·7906	·79
2	·02339	1·257	·62
3	·02695	1·792	·59

Aus den Tabellen geht deutlich genug hervor, dass der Wert von AC für ein bestimmtes Chlorhydrin nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit abnimmt, α-Dichlorhydrin allein ausgenommen. Der Grund dafür liegt nahe. Die Guldbergsche Gleichung setzt voraus, dass die betreffende Reaktion, für welche sie aufgestellt worden ist, allein stattfindet, und dass die Reaktionsprodukte ohne Einfluss auf die Reaktion selbst sind. Abgesehen aber davon, dass das Kaliumchlorid, welches während der Reaktion gebildet wird, einen wenn auch wenig hindernden Einfluss auf den Gang der Reaktion ausübt, finden in den oben betrachteten Fällen immer wenigstens zwei Reaktionen zu gleicher Zeit statt.

Sämtliche Oxyde der Äthylenreihe, wie schon namentlich von Eltekoff[1]) beobachtet worden ist, vereinigen sich direkt mit Wasser zu den entsprechenden Glykolen. Diese Vereinigung der Oxyde findet zwar, verglichen mit der Oxydbildung selbst, nur langsam statt, doch ist sie immerhin imstande, einen ziemlich grossen Einfluss auf die Oxydbildung auszuüben. Sie ist auch für die verschiedenen Chlorhydrine, wie Elte-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 398. 1883.

koff gezeigt hat, verschieden stark, und daher wird der durch sie ausgeübte Einfluss in den verschiedenen Fällen ebenfalls verschieden stark sein.

So sind die Verhältnisse bei den Monochlorhydrinen. Etwas anders, ja noch verwickelter sind sie bei den Dichlorhydrinen. Das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf beide Dichlorhydrine ist das Oxyd, Epichlorhydrin $CH_2Cl—CH—CH_2$ (mit O zwischen CH und CH_2). Nehmen wir an, dass dieses Oxyd zu Wasser sich so verhält wie dasjenige der Äthylenreihe, nämlich wie Propylenoxyd, aus welchem es durch Eintreten von Chlor entstanden gedacht werden kann. Es vereinigt sich dann mit Wasser zu dem Glykol $CH_2Cl — CHOH — CH_2OH$, d. h. zu dem Monochlorpropylenglykol. Dieses Glykol ist aber zu gleicher Zeit ein Chlorhydrin, das primäre Monochlorhydrin, welches, wie alle Monochlorhydrine, in Wechselwirkung mit Kaliumhydroxyd sein Oxyd $CH_2—CH—CH_2OH$ (mit O zwischen CH_2 und CH) bildet. Dieser so entstandene Körper ist das schon von v. Gegerfelt, Henriot und Breslauer[1]) erhaltene Glycid. Dieses ist aber wiederum ein Oxyd, nämlich Monoxypropylenoxyd, und demgemäss vereinigt es sich mit Wasser zu einem Glykol, dem Glycerin. Wir haben ausser der Hauptreaktion hier nicht weniger als drei sekundäre Reaktionen, von denen sicherlich eine jede die Hauptreaktion beeinflussen wird. Diese sekundären Reaktionen gehen aber im Vergleiche zu der primären Reaktion so langsam vor sich, dass es dennoch möglich ist, ein ziemlich wahres Bild des Hauptvorganges zu entwerfen[2]).

---

[1]) Beilstein, „Handbuch d. org. Chemie". 2. Aufl. 1, 311. 1886.

[2]) Um einen Begriff zu geben von dem Unterschied zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher das erste Chloratom und derjenigen, mit welcher das zweite Chloratom eines Dichlorhydrins in die Reaktion eingeht, mögen folgende Versuche angeführt werden. $\frac{N}{50}$ α-Dichlorhydrin wurde mit drei Äquivalenten Kaliumhydroxyd versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur ($15^0 — 18^0$) stehen gelassen. Nach neun Minuten ergab der Titer, dass das erste Atom (d. h. unter der Annahme, dass die Hauptreaktion allein stattgefunden hatte) schon ausgetreten war. Das zweite Chloratom war erst nach sechs Tagen ausgetreten. Mit anderen Worten, die Geschwindigkeit der Hauptreaktion war etwa 860 mal so gross als die gesamte Geschwindigkeit der sekundären Reaktionen. Versuche mit β-Dichlorhydrin ergaben ähnliche Resultate, nur war hier, wie sich schon aus den Tabellen ergiebt, die Hauptgeschwindigkeit selbst bedeutend kleiner. Bei höherer Temperatur werden beide Geschwindigkeiten erhöht, doch wurde der Unterschied zwischen beiden eher grösser als kleiner.

Der Einfluss des gebildeten Chlorkaliums hätte sich durch einfache Versuche nachweisen lassen können, derjenige der Oxyde aber, wenigstens bei den höheren Temperaturen, nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten. Letztere würden am meisten hervorgetreten sein gerade bei Äthylen und Propylenchlorhydrinen, bei welchen wegen der kleineren Geschwindigkeiten solche Versuche am lehrreichsten gewesen wären.

Man kann indessen, ohne diese Störungen genau zu kennen, ihren Einfluss auf folgende Weise eliminieren[1]). Trägt man die nach der gewöhnlichen Formel berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten als Ordinaten in ein System ein, dessen Abscissen die Zeiten sind, so erhält man eine Kurve, die im allgemeinen konvex gegen die Abscisse gekrümmt ist. Verlängert man diese Kurve bis zur Abscisse $\theta = 0$, so erhält man den für den ersten Augenblick geltenden Koeffizienten, welcher von den Störungen frei ist, da noch keine Reaktionsprodukte sich hatten bilden können.

Auf diese Weise wurden als wahre Koeffizienten erhalten:

	24·5°	34°	43·6°
Äthylenchlorhydrin	0·0068	0·0193	0·0523
Monomethyläthylenchlorhydrin	0·049	0·147	0·31
Dimethyläthylenchlorhydrin	1·73	4·70	11·00
Trimethyläthylenchlorhydrin	1·93	5·00	9·40
α-Dichlorhydrin	0·76	2·27	6·70
β-Dichlorhydrin	0·32	0·54	0·96
Trimethylenchlorhydrin	—	—	—

Der Einfluss der Reaktionsprodukte tritt deutlich hervor, wenn man, von diesen Anfangsgeschwindigkeiten ausgehend, für jedes Chlorhydrin die Zeit der halben Umsetzung berechnet und diese so berechneten Werte mit den direkt beobachteten vergleicht.

Wenn man in der Gleichung

$$\frac{x}{A-x} = AC.\theta$$

x gleich $\frac{1}{2}A$ setzt, so folgt

$$1 = AC.\theta,$$

oder in Worten: die Zeit θ der halben Umsetzung ist gleich $\frac{1}{AC}$, dem reziproken Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten zur Zeit 0. Diese Gleichung gilt aber nur, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Zeit der halben Umsetzung konstant bleibt. Wenn, wie oben, diese Geschwindigkeit mit zunehmender Zeit abnimmt, so muss die berechnete Zeit der halben Umsetzung kleiner sein, als die beobachtete.

[1]) W. Ostwald, „Allgemeine Chemie" 2, 820. 1887.

In folgender Tabelle wird ein solcher Vergleich gemacht:

Zeit der halben Umsetzung in Minuten für $\frac{N}{50}$ Chlorhydrin + $\frac{N}{50}$ Kaliumhydroxyd.

	24·5°		34°		43·6°	
	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.
Äthylenchlorhydrin	145·2	177	51·9	64	19·1	21
Monomethyläthylenchlorhydrin	20·4	31	6·7	10·25	3·2	5·6
Dimethyläthylenchlorhydrin	0·57	0·7	0·21	0·22	0·09	0·11
Trimethyläthylenchlorhydrin	0·51	0·76	0·20	0·23	0·10	0·14
α-Dichlorhydrin	1·31	1·31	0·44	0·42	0·148	0·175
β-Dichlorhydrin	3·10	5·20	1·80	2·63	1·04	1·40

Die berechneten Zeiten sind in der That, mit zwei Ausnahmen, kleiner als die beobachteten.

Um die verschiedenen für die Zeit $\theta = 0$ berechneten Koeffizienten besser miteinander vergleichen zu können, sind dieselben in folgender Tabelle in runden Zahlen angegeben, wobei die für Äthylenchlorhydrin bei 24·5° erhaltene Zahl = 1 gesetzt wird:

Geschwindigkeitskoeffizienten AC zu Beginn der Umsetzung ($\theta = 0$) bezogen auf Äthylenchlorhydrin bei 24·5° = 1.

	24·5°	34°	43·6°
Äthylenchlorhydrin	1	2·8	7·5
Monomethyläthylenchlorhydrin	7	20	45
Dimethyläthylenchlorhydrin	250	680	1600
Trimethyläthylenchlorhydrin	280	720	1360?
α-Dichlorhydrin	110	320	970
β-Dichlorhydrin	45	80	140
Trimethylenchlorhydrin	—	—	0·03

Von den in dem ersten Teile der Arbeit aufgestellten stereochemischen Formeln und Betrachtungen ausgehend, kam man zu folgendem Schluss:

Von allen betrachteten Chlorhydrinen soll das Trimethylenchlorhydrin am wenigsten der Oxydbildung fähig sein; das Äthylenchlorhydrin soll weniger Neigung zur Oxydbildung haben als Monomethyläthylenchlorhydrin, dieses wiederum weniger als Dimethyläthylenchlorhydrin; das α-Dichlorhydrin soll sein Oxyd rascher bilden als das β-Dichlorhydrin.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, sind diese Voraussetzungen ausnahmslos bestätigt worden.

Was das Trimethyläthylenchlorhydrin betrifft, für welches zwei Formeln für ziemlich gleich bevorzugte gehalten wurden, so geht aus

seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit hervor, dass die erste Konfiguration wahrscheinlich diejenige ist, welche der Mehrzahl der vorhandenen Moleküle entspricht. Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass diese Konfiguration zuerst entstehen muss.

Es scheint daher, als ob die stereochemische Formel einer chemischen Verbindung wirklich auch in gewissem Sinne ein Bild der Reaktionsfähigkeit derselben darstellt. Umgekehrt wird auch wahrscheinlich der aus Beobachtungen berechnete Geschwindigkeitskoeffizient für die Wahl zwischen zwei oder mehreren stereochemisch verschiedenen Formeln oft den Ausschlag geben können.

Hinsichtlich des Einflusses der Konstitution der Chlorhydrine auf die Oxydbildung lassen sich aus den Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Geschwindigkeit der Oxydbildung bei den normalen Chlorhydrinen nimmt ab mit zunehmender Entfernung der beiden Kohlenstoffatome, an welche die für die Chlorhydrine charakteristischen Gruppen Hydroxyl und Chlor gebunden sind, d. h. mit der Anzahl der sich zwischen beide einschiebenden CH_2-Gruppen. Trimethylenchlorhydrin, $CH_2OH - CH_2 - CH_2Cl$, z. B. unterscheidet sich vom Äthylenchlorhydrin, $CH_2OH - CH_2Cl$, durch eine um ein Atom längere Kohlenstoffkette, setzt sich aber mit Kaliumhydroxyd viel langsamer um.

2) Bei den untersuchten einwertigen Hydrinen wächst die Geschwindigkeit mit der Zahl der vorhandenen Chloratome. Die Dichlorhydrine bilden ihre Oxyde rascher, als die entsprechenden Monochlorhydrine.

3) Einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Oxydbildung übt die Beschaffenheit der an den beiden unmittelbar mit Hydroxyl und Chlor verbundenen Kohlenstoffatomen angelagerten anderen Atome oder Atomgruppen. Durch die Einführung von Methylgruppen in Äthylenchlorhydrin zum Beispiel wird die Reaktionsgeschwindigkeit rasch erhöht. Die Ersetzung von Wasserstoff durch Methylgruppen spielt also dieselbe Rolle bei den Chlorhydrinen wie bei der Maleïnsäure und der Bernsteinsäure, bei welchen nach Bischoff[1]) durch die Einführung von Alkylen eine grössere Neigung zur Anhydridbildung bedingt wird.

Schliesslich möchte ich auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Alex. Naumann für die Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 620, 656, 3414. 1890. (Auch Bethmann hat in dieser Zeitschr. 5, 411. 1890 über diese Säuren stereochemische Betrachtungen angestellt, mit Beziehung auf die durch den Eintritt von Alkylen ebenfalls bedingte Zunahme der aus dem Leitungsvermögen abgeleiteten Affinitätskonstanten.)

Über die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser.

Von

Guido Bodländer.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit von Rohrzucker und einigen Salzen in Gemischen von Alkohol und Wasser[1]) hatte sich herausgestellt, dass das Wasser um so weniger von den in Alkohol unlöslichen, in Wasser löslichen Körpern aufzunehmen imstande ist, mit je mehr Alkohol es vermischt ist. Die Löslichkeitsverminderung konnte einem spezifischen Einfluss des Alkohols nicht zugeschrieben werden, und es war die Annahme gemacht worden, dass der Alkohol nur als Verdünnungsmittel wirke, und dass das Wasser um so weniger von einem darin löslichen Körper aufnehme, je stärker es mit einem für den letzteren indifferenten Stoff verdünnt sei. Ist diese Annahme richtig, dann darf nicht nur ein Zusatz von Alkohol das Lösungsvermögen des Wassers für ein Salz herabsetzen, auch ein Zusatz eines beliebigen anderen Körpers, der auf das Salz weder chemisch wirkt, noch mit ihm Doppelsalze oder isomorphe Mischungen bildet, muss den nämlichen Einfluss haben. Dass das Lösungsvermögen des Wassers für Salze herabgedrückt wird, wenn in demselben andere gegen die ersten indifferente Salze bis zur Sättigung aufgelöst sind, ist durch zahlreiche Untersuchungen von Karsten[2]), Kopp[3]), Hansen[4]), Rüdorff[5]) u. a. festgestellt worden. Beruht diese Herabsetzung auf denselben Gründen wie die Herabsetzung des Lösungsvermögens des Wassers durch Alkohol, also auf einer Verdünnung des Lösungsmittels, so muss sie auch denselben Gesetzen folgen und die für jene Gemische aufgestellte Regel, dass in den verschiedenen bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffes der Quotient aus der Menge des in einem bestimmten Volumen der Lösung

---

[1]) Vgl. diese Zeitschr. 7, 208. 1891. [2]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1840, S. 95. [3]) Ann. Chem. 34, 260. 1840. [4]) Journ. f. prakt. Chemie 98, 137. 1866; 103, 114. 1868. [5]) Pogg. Ann. 148, 456, 555. 1873.

enthaltenen Wassers durch die Kubikwurzel aus der Menge des gelösten Stoffes eine konstante Grösse ist, muss auch für die gesättigten Lösungen eines Salzes in Wasser, das wechselnde Menge eines anderen für das erste indifferenten Salzes enthält, Geltung haben.

Zur Prüfung dieses Satzes konnte das reiche Beobachtungsmaterial über die Löslichkeit von Salzgemischen, welches von den oben genannten Autoren geliefert worden ist, nicht benutzt werden, weil bis auf wenige Ausnahmen immer nur die Löslichkeitsverhältnisse in solchen Lösungen festgestellt worden sind, die für beide Salze gesättigt waren, und weil ferner die Angaben über die spezifischen Gewichte der Lösungen bezw. über die in bestimmten Volumen enthaltenen Mengen der drei Körper fehlen. Es wurden deshalb vier Versuchsreihen angestellt, in denen ich gesättigte wässerige Lösungen von

1. Chlorkalium mit wechselnden Mengen Kaliumnitrat,
2. Kaliumnitrat „ „ „ Chlorkalium,
3. Chlornatrium „ „ „ Natriumnitrat,
4. Natriumnitrat „ „ „ Chlornatrium

versetzte und die Zusammensetzung der entstehenden Lösungen untersuchte.

In jeder Versuchsreihe wurde von dem Salze, dessen Löslichkeit untersucht werden sollte, eine grössere Menge der gesättigten wässerigen Lösung hergestellt, und von dieser wurden gleiche Mengen mit steigenden Mengen des anderen fein pulverisierten Salzes versetzt, und dessen Lösung wurde durch Umschütteln und Erwärmung bewirkt. Dabei schied sich nach dem Erkalten immer etwas von dem ersten Salze aus; um die Lösungen an diesem gesättigt zu erhalten, wurden sie mit dem feingepulverten Salze versetzt und bei konstanter Temperatur unter häufigem Umschütteln, mindestens 24 Stunden lang, aufbewahrt. Dann wurden alle Lösungen einer Versuchsreihe nach vorangegangenem langem Schütteln durch trockene Filter in trockene Gefässe gleichzeitig filtriert, das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit der Westphalschen Wage bei der Sättigungstemperatur ermittelt und ein Teil der Flüssigkeit wurde für die Analyse abgewogen und abgemessen. Die Analyse erfolgte durch vorsichtiges Eindampfen, gelindes Glühen und Wägung des Salzgemisches, Auflösung desselben in Wasser und Titrieren des Chlors nach Volhard. Die aus dem Chlorgehalt berechnete Menge des Chlorids liess aus der Differenz gegen den Gesamtrückstand das Nitrat ermitteln; das Wasser ergab sich aus der Differenz der Einwage gegen den Rückstand.

I. Löslichkeit von Chlorkalium auf Zusatz von Kaliumnitrat.

Sättigungstemperatur 17·5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Lösung enthalten KCl S	Wasser W	KNO_3	$\frac{100\,KCl}{W}$ L	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·1730	29·39	87·85	0	33·45	28·47
2	1·1980	27·50	85·68	6·58	32·09	28·39
3	1·2100	27·34	84·76	8·83	32·23	28·14
4	1·2250	26·53	83·58	12.48	31·73	28·02
5	1·2360	25·98	82·84	14·83	31·32	27·97
6	1·2390	25·96	82·65	15·22	31·39	27·91
7	1·2388	25·95	82·43	15·49	31·50	27·84
8	1·2410	26·24	82·63	15·33	31·75	27·81

In den vier letzten Lösungen hatten sich Krystalle von Kalisalpeter ausgeschieden; die Lösungen waren also auch mit diesem Salze ganz oder nahezu gesättigt.

II. Löslichkeit von Kaliumnitrat auf Zusatz von Chlorkalium.

Sättigungstemperatur 20·5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Lösung enthalten KNO_3 S	Wasser W	KCl	$\frac{100\,S}{W}$ L	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·1625	27·68	88·51	0	31·28	29·26
2	1·1700	24·39	87·89	4·72	27·74	30·31
3	1·1765	22·44	87·47	7·74	25·67	31·01
4	1·1895	20·23	86·48	12·23	23·20	31·74
5	1·1983	18·96	85·69	15·15	22·13	32·14
6	1·2150	17·67	84·23	19·61	20·98	32·34
7	1·2265	17.11	83·40	22·17	20·51	32·37
8	1·2400	16·79	82·24	24·96	20·40	32·12

III. Löslichkeit von Chlornatrium auf Zusatz von Natriumnitrat.

Sättigungstemperatur 15·5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm Lösung enth. $NaCl$ S	Wasser W	$NaNO_3$	$\frac{100\,S}{W}$ L	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$	100 ccm Lös. enth. $NaCl+2H_2O$ S'	Wasser W'	$\frac{100\,S'}{W'}$ L'	$\frac{W'}{\sqrt[3]{S'}}$
1	1·2025	31·78	88·47	—	35·92	27·93	51·34	68·91	74·50	18·54
2	1·2305	27·89	87·63	7·53	31·92	28·90	45·05	70·47	63·91	19·81
3	1·2580	26·31	86·25	13·24	30·50	29·00	42·50	70·06	60·66	20·08
4	1·2810	23·98	82·66	21·58	29·00	28·66	38·74	67·90	57·04	20·07
5	1·3090	22·30	80·42	28·18	27·74	28·57	36·02	66·70	54·00	20·20
6	1·3345	20·40	79·25	33·80	25·74	29·00	32·95	66·70	49·40	20·81
7	1·3465	19·40	77·37	37·88	25·08	28·79	31·34	65·43	47·90	20·76
8	1·3465	19·67	77·34	37·64	25·40	28·65	31·77	65·24	48·70	20·60

Aus den beiden letzten Lösungen hatten sich Rhomboeder von Natriumnitrat ausgeschieden; diese Lösungen waren also mit beiden Salzen gesättigt.

IV. Löslichkeit von Natriumnitrat auf Zusatz von Chlornatrium.

Sättigungstemperatur 15°.

Nr.	spez. Gew der Lösung	100 ccm der Lösung enthalten $NaNO_3$ S	Wasser W	$NaCl$	$\frac{100\,S}{W}$ L	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·3720	62·38	74·82	0	82·38	18·87
2	1·3645	56·76	75·69	4·00	74·86	19·70
3	1·3585	52·09	75·71	7·24	68·60	20·27
4	1·3530	47·08	76·86	11·36	61·25	21·29
5	1·3495	42·66	76·96	15·33	55·43	21·99
6	1·3485	39·90	77·14	17·81	51·72	22·58
7	1·3485	38·73	77·15	18·97	50·20	22·80
8	1·3485	38·02	77·49	19·34	49·06	23·05

In den zwei letzten Versuchen hatten sich Kochsalzwürfel ausgeschieden.

Aus den vier Versuchsreihen ergiebt sich, dass das Lösungsvermögen des Wassers für Chlorkalium, Kaliumnitrat, Chlornatrium und Natriumnitrat abnimmt, wenn in dem Wasser ein anderes Salz auch nur in kleinen Mengen gelöst ist. Die Löslichkeitsabnahme ist um so grösser, je mehr von dem fremden Salze in der Lösung vorhanden ist.

Aber nicht nur hierin zeigt sich die Analogie in der Wirkung des Salzzusatzes mit der Wirkung eines Alkoholzusatzes, sie tritt in den ersten drei Versuchsreihen auch quantitativ darin hervor, dass für jedes Salz in den verschiedenen mit demselben gesättigten Lösungen das Verhältnis $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ angenähert konstant bleibt. Sowohl der Alkohol wie ein fremdes indifferentes Salz wirken demnach wesentlich nur verdünnend auf das Lösungsmittel; eine spezifische Wirkung kommt weder dem einen noch dem anderen in starkem Grade zu, die Hauptursache der durch sie ausgeübten Löslichkeitsverminderung ist die, dass sie durch ihre Raumausfüllung die Menge des in einem bestimmten Volumen enthaltenen Lösungsmittels und damit auch die Menge des gelösten Stoffes vermindern, des letzteren aber nicht im proportionalen Verhältnis, sondern so, dass der Wert Wasser: $\sqrt[3]{\text{Salz}}$ einen konstanten Wert behält.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet die vierte Versuchsreihe; hier steigen die Zahlen der letzten Spalte stetig, von 18·87 bis 23·05, während bei den Versuchen, in denen die Löslichkeit des Natriumnitrats

durch Alkohol- statt durch Kochsalzzusatz herabgedrückt war, die entsprechenden Zahlen nur sehr wenig sich über den Ausgangswert erheben. Eine Erklärung dieser Abweichung bietet sich, wenn man die Wassermengen berechnet, die, wenn die Konstanz des Wertes $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ auch hier Geltung hätte, mit dem Natriumnitrat hätten verbunden sein müssen. Es ergeben sich folgende Zahlen.

Lösung	1	2	3	4	5	6	7	8
Wasser berechnet	74·82	72·50	70·46	68·12	65·92	64·47	63·83	63·44
Wasser gefunden	74·82	75.69	75·71	76·86	76·96	77·14	77·15	77·49
Differenz	0	3·19	5·25	8·74	11·04	12·67	13·32	14·05
Chlornatrium in der Lösung	0	4·00	7·24	11·36	15·33	17·81	18·97	19·34
$\frac{\text{Differenz}}{\text{Chlornatrium}}$	0	0·80	0·72	0·77	0·72	0·71	0·70	0·72

Die Differenz des berechneten gegen das gefundene Wasser ist also nahe der Menge des Chlornatriums proportional; dies Verhalten findet eine Erklärung, wenn man annimmt, dass das Chlornatrium einen Teil des Wassers fest als Hydratwasser bindet, und dass das Hydratwasser nicht als Lösungsmittel für das Natriumnitrat dient. Bekanntlich existiert ein unter 0° beständiges monoklin krystallisierendes Hydrat $NaCl + 2H_2O$ in festem Zustande, die Anwesenheit desselben Hydrats in Lösungen haben Rüdorff[1]) und Coppet[2]) aus ihren Untersuchungen über die Gefrierpunktserniedrigung gefolgert. Die Beobachtungen über die Löslichkeit von Kochsalz in Gemischen von Alkohol und Wasser schliessen sich ebenfalls weit besser an die bei den anderen Salzen erhaltenen Resultate unter der Annahme an, dass das Kochsalz hier als Hydrat mit zwei Molekülen Wasser in den Lösungen vorhanden sei. In einem solchen Hydrat wären mit einem Gramm $ClNa$ 0·6154 g H_2O verbunden; die oben durchgeführte Berechnung des in den Natriumnitrat-Chlornatriumlösungen als an Chlornatrium gebunden angenommenen Wassers ergiebt für 1 g $ClNa$ 0·7—0·8 g H_2O, also eine etwas grössere Zahl. Das darf aber nicht befremden, denn bei der Berechnung war von der absoluten Konstanz des Wertes $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ ausgegangen; bei den anderen Salzgemischen und bei den Lösungen von Natriumnitrat in Alkoholwassergemischen steigen aber diese Werte zunächst mit zu-

[1]) Pogg. Ann. **114**, 63. 1861, **116**, 55. 1862 und **145**, 599. 1871.

[2]) Ann. de chim. et de phys. [4] **23**, 366. 1871, **25**, 502. 1872 u. **26**, 98. 1872.

nehmender Menge des fremden Körpers. Eine solche Steigerung ergiebt sich auch, wenn man für die Natriumnitrat-Chlornatriumlösungen die Werte $\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$ berechnet unter der Annahme, dass das Chlornatrium zwei Moleküle Wasser fest bindet, so dass nur der Rest — W^1 — als Lösungsmittel für Natriumnitrat dient.

Lösung	1	2	3	4	5	6	7	8
W'	74·82	73·23	71·26	69·87	67·53	66·18	65·48	65·59
$\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$	18·87	19·06	19·08	19·35	19·33	19·37	19·35	19·51

Die Zahlenreihe $\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$ verläuft sehr nahe parallel derjenigen der entsprechenden Werte in der zweiten Versuchsreihe, betreffend die Löslichkeit von Natriumnitrat in Gemischen von Alkohol und Wasser[1]), und damit ist die scheinbare Ausnahme beseitigt, welche das Verhalten der Natriumnitrat-Chlornatriummischungen darbot. Durch den Zusatz der vier Salze in den vier Versuchsreihen ist die Löslichkeit der Salze, mit denen die Lösungen gesättigt waren, in fast derselben Weise herabgedrückt worden wie durch Zusatz von Alkohol.

Wenn die Löslichkeitsverminderung eines Salzes, z. B. des Chlornatriums, durch den Alkohol- und durch den Natriumnitratzusatz nur vermöge der Verdünnung des Lösungsmittels bewirkt würde, so müsste in den bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen beider Versuchsreihen gleichem Wassergehalt auch ein genau gleicher Gehalt an Chlornatrium entsprechen, weil sonst die Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ nicht in beiden Fällen den gleichen Verlauf zeigen könnten. Nun sind zwar die beiden Versuchsreihen, die am besten miteinander verglichen werden können, die zweite über die Löslichkeit von Chlornatrium auf Zusatz von Alkohol[2]) und die über die Löslichkeit auf Zusatz von Natriumnitrat nicht bei gleicher Temperatur angestellt worden (11·5 und 15·5°), aber die Temperatur besitzt keinen grossen Einfluss auf die Löslichkeit von Chlornatrium, so dass ein direkter Vergleich doch zulässig erscheint. Berechnet man durch Interpolation die in beiden Versuchsreihen gleichen Wassermengen entsprechenden Kochsalzmengen, so ergeben sich folgende Zahlen:

---

[1]) Diese Zeitschr. 7, 318. 1891.
[2]) Diese Zeitschr. 7, 317. 1891.

Gehalt an Wasser in 100 ccm beider Lösungen	Gehalt an Kochsalz in der Lösung mit Natriumnitrat	mit Alkohol	Differenz
88·5	31·6	31·6	0
87·6	27·9	31·0	3.1
87	27·2	30·5	3·3
86	26·2	29·6	3·4
85	25·4	28·8	3·4
84	24·8	27·9	3·1
83	24·2	27·2	3·0
82	23·5	26·4	2·9
81	22·7	25·8	3·1
80	21·9	25·1	3·2
79	20·6	24·1	3·5
78	20·0	23·3	3·3

Gleiche Mengen Wasser lösen also bei gleicher durch Natriumnitrat hervorgerufener Verdünnung weniger Chlornatrium auf, als wenn die Verdünnung durch Alkohol bewirkt wird. Schon der erste Zusatz des Natriumnitrats bringt die Differenz zwischen dem Lösungsvermögen beider Flüssigkeiten hervor, und diese Differenz bleibt bei ferneren Zusätzen in sehr nahe gleicher Höhe bestehen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten bietet sich in den Versuchen und Anschauungen von Nernst[1]) über die Löslichkeit von Salzgemischen. Nernst hat nur den Faktor der Löslichkeitsverminderung berücksichtigt, der von der Dissociation der beiden Salze mit gemeinsamem Jon herrührt. In den von ihm und von Noyes[2]) angestellten Versuchen mit wenig löslichen Salzen von weit vorgeschrittener Dissociation sind Löslichkeitsverminderungen beobachtet worden, die durch die Verdünnung des Lösungsmittels allein nicht erklärt werden können und nahezu übereinstimmen mit den nach den Dissociationsgesetzen berechneten Löslichkeitsverminderungen. Bei der Löslichkeit von Gemischen leicht löslicher Körper kommt aber die Wirkung des nicht dissociierten und des dissociierten Anteils als Verdünnungsmittel für das Wasser zu der von Nernst geforderten Proportionalität zwischen der aktiven Masse des undissociierten Stoffes und dem Produkt der aktiven Massen seiner Dissociationsprodukte als vermindernder Faktor hinzu. Infolge des ersten Zusatzes von Natriumnitrat zur Chlornatriumlösung wird die Menge des gelösten Chlornatriums demnach herabgedrückt, sowohl

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372—383. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. 6, 241—267. 1890; vgl. Noyes und Le Blanc a. a. O. 6, 385—402. 1890.

durch die Verdünnung des Lösungsmittels, als auch — nach der Annahme von Nernst — durch die Zufuhr einer gewissen Menge freier Natriumatome, die durch Dissociation des Natriumnitrats bei der Auflösung in Freiheit gesetzt sind. Ein weiterer Zusatz wird die Menge der aus Natriumnitrat abgespaltenen Jonen nicht wesentlich vermehren, weil ja der Dissociationsgrad der Lösungen von Elektrolyten mit zunehmender Konzentration erheblich abnimmt. Deshalb wirkt der erste Zusatz von Natriumnitrat stärker als ein gleichwertiger von Alkohol, weil bei letzterem wesentlich nur die verdünnende Wirkung in Frage kommt, bei ersterem neben dieser noch die aus der Dissociationshypothese abgeleitete. Die ferneren Zusätze von Natriumnitrat erniedrigen die Löslichkeit nur durch ihre verdünnende Wirkung ebenso wie der Alkohol, und deshalb läuft die Kurve der Löslichkeitsverminderung nach dem ersten Zusatz von Natriumnitrat nahezu parallel der bei Alkoholzusatz beobachteten. In welchem Masse die beiden Faktoren an der Löslichkeitsverminderung beteiligt sind, kann vielleicht experimentell ermittelt werden, wenn man die Beeinflussung der Löslichkeit von Kochsalz in Flüssigkeiten geringeren Lösungsvermögens, am besten in Weingeist wechselnder Konzentration, durch Zusätze von Natriumnitrat untersucht.

Abgesehen also von dem Einfluss der Dissociation wird bei den vier untersuchten Salzen die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol in gleicher Weise vermindert wie durch den Zusatz von indifferenten Salzen. Beide Versuchsreihen bestätigen also einander, und dadurch wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die zunächst als empirische Regel aufgestellte Beziehung der Wasser- und Salzmengen in gleichen Volumen der gesättigten Lösungen zu einander eine allgemein gültige ist. Man wird als genügend erwiesen annehmen dürfen, dass dieselbe Menge Wasser in Berührung mit zwei darin löslichen Stoffen für jeden von beiden als Lösungsmittel dient, so als wenn der andere Stoff nicht zugegen wäre, und dass die Menge, die es von dem einen aufnimmt, nur insofern durch die Gegenwart des anderen beeinträchtigt ist, als dieser vermöge seiner Raumerfüllung das Lösungsmittel in einem grösseren Raume verteilt, vorausgesetzt, dass die beiden Stoffe sich chemisch nicht beeinflussen, miteinander keine Molekülverbindung bilden, einander nicht isomorph sind und kein gemeinsames Jon in wässeriger Lösung abspalten; in letzterem Falle werden die durch die Dissociationsgesetze bedingten Einflüsse auf die Löslichkeit sich in mehr oder minder grossem Massstabe bemerkbar machen.

Die Versuche über die Verminderung der Löslichkeit des Natrium-

nitrats durch Kochsalzzusatz haben die durch ganz andere Untersuchungen wahrscheinlich gewordene Thatsache, dass das in festem Zustande bei Temperaturen über 0° unbeständige Hydrat $ClNa + 2H_2O$ in Lösungen von höherer Temperatur beständig ist, bestätigt und damit für die Existenz von Hydraten in Lösungen überhaupt einen neuen Beweis geliefert. Wichtige Aufschlüsse über die Zustände der Lösungen, über die Existenz von Hydraten und Doppelsalzen in denselben und über das Verhältnis isomorpher Substanzen zu einander sind von weiteren Untersuchungen nach den hier angewandten Methoden zu erhoffen.

Clausthal, Bergakademie.

Über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme.

Von

E. Heilborn.

Wenn einem Körper in irgend welchem Zustande Wärme zugeführt wird, so leistet diese eine doppelte, nämlich äussere und innere Arbeit. Die erstere, in der Zurückschiebung des äusseren Druckes bestehend, ist für Flüssigkeiten unter dem konstanten Drucke einer Atmosphäre als verschwindend klein zu betrachten im Vergleich mit der innern Arbeit. Diese aber wird, da erfahrungsgemäss die Wärme sowohl der Kohäsion der Molekeln als der Affinität der Atome entgegenwirkt, im allgemeinen in zwei Teile zerfallen, in die „physikalische Ausdehnungsarbeit“ U und in die „chemische Zersetzungsarbeit“ W. Es besteht also bei Zuführung der unendlich kleinen Wärmemenge dQ für den flüssigen Zustand die Gleichung:

$$dQ = dU + dW \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ich denke mir nun ein beliebiges Volumen V_t der Flüssigkeit bei t^0 in N Elementarwürfel zerlegt, deren jeder im Durchschnitt nur eine Molekel enthält; dann ist, wenn ich mit ϱ den mittleren Abstand der Nachbarmolekeln bezeichne,

$$N\varrho^3 = V_t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ferner mache ich mit Piers Bohl[1]) die Annahme, dass zwischen den Flüssigkeitsmolekeln dieselbe Kraft im kleinen wirke, wie zwischen den Weltkörpern des Sonnensystems im grossen; dass also die Anziehungskraft F der Molekeln umgekehrt proportional dem Quadrate des Molekularabstandes ϱ sei; ich setze also

$$F = \frac{C}{\varrho^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Es ist für unsere weiteren Betrachtungen nicht erforderlich, den quantitativen Wert der Grösse C zu vermitteln; es genügt vielmehr, zu

---

[1]) Piers Bohl, Wied. Ann. 36, 334. 1889.

wissen, dass sie für eine und dieselbe Substanz bei allen Temperaturen unter konstantem Druck konstant ist. Diese Voraussetzung wird indessen sicherlich nicht in allen Fällen erfüllt sein.

Wir werden nämlich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass die Anziehungskraft der Molekeln auch der Masse derselben, d. h. dem Molekulargewicht m proportional sei. Es giebt aber zwei Fälle, in welchen m erfahrungsgemäss eine Funktion der Temperatur ist.

Erstens kann ein Zerfall grösserer Molekelkomplexe in kleinere und schliesslich in einzelne Molekeln durch die Wärme stattfinden: eine Erscheinung, die schon von Eötvös[1]), Grimaldi[2]) und de Heen[3]) studiert und als „physikalische Dissociation" bezeichnet worden ist, während der ihr entgegengesetzte Vorgang in der Chemie Polymerisation genannt zu werden pflegt.

Zweitens kann durch die Erwärmung eine Störung des chemischen Gleichgewichtes und infolgedessen die Bildung andersartiger Molekeln bewirkt werden; ist hierbei das Molekulargewicht unverändert geblieben, haben wir es also mit einer Isomerie oder Allotropie zu thun, so wird die chemische Zersetzungsarbeit plötzlich sehr gross werden im Vergleich mit der physikalischen Ausdehnungsarbeit. Ist aber das Molekulargewicht der neugebildeten Substanzen von m verschieden, so liegt eine Dissociation im chemischen Sinne vor.

Auf diese Ausnahmefälle sollen die nachstehenden Betrachtungen nicht ausgedehnt werden; es soll vielmehr nur von physikalisch und chemisch beständigen Körpern die Rede sein. Mit anderen Worten, ich mache die Voraussetzung, dass U und W innerhalb der in Frage kommenden Grenzen stetige Funktionen der Temperatur seien.

Unter dieser Bedingung habe ich, da

$$dU = F d\varrho = \frac{C}{\varrho^2} d\varrho$$

und aus (2)

$$\varrho^2 = \sqrt[3]{\frac{V_t^2}{N^2}}$$

und

$$d\varrho = \frac{dV}{3\sqrt[3]{N V_t^2}}$$

ist,

[1]) Eötvös, Wied. Ann. 27, 448. 1886.

[2]) Grimaldi, Rend. d. R. Acc. dei Lincei 1886, S. 238.

[3]) de Heen, Théorie des Liquides, Paris 1888, p. 15.

$$dU = \frac{C\sqrt[3]{N}}{3} . V_t^{-\frac{4}{3}} dU$$

oder, wenn ich die Konstante $\frac{C\sqrt[3]{N}}{3}$ kurz mit β bezeichne,

$$dU = \beta . V_t^{-\frac{4}{3}} dV \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Schreibe ich ferner $\varphi(t)dt$ statt dW und $c_t dt$ statt dQ, wo c_t die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei t^0 unter konstantem Druck bedeutet, so erhalte ich

$$c_t dt = \beta V_t^{-\frac{4}{3}} dV + \varphi(t) dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Integration dieser Gleichung ergiebt, wenn zur Abkürzung

$$\int \varphi(t) dt = \chi(t)$$

gesetzt wird;

$$\int_0^t c_t dt = 3\beta \left(\frac{1}{\sqrt[3]{V_0}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_t}} \right) + \chi(t) - \chi(0),$$

Hieraus

$$V_t = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt[3]{V_0}} - \frac{1}{3\beta} \left(\int_0^t c_t dt - \chi(t) + \chi(0) \right) \right]^3}$$

und schliesslich für $V_0 = 1$

$$V_t = \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{3\beta} \left(\int_0^t c_t dt - \chi(t) + \chi(0) \right) \right]^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die spezifische Wärme der Flüssigkeiten pflegt in der Form dargestellt zu werden:

$$c_t = c_0 + At + Bt^2;$$

hieraus ergiebt sich:

$$\int_0^t c_t dt = c_0 t + \frac{At^2}{2} + \frac{Bt^3}{3} - C_0.$$

Von der Funktion $\chi(t)$ wissen wir, dass sie mit steigender Temperatur zunimmt; wir werden daher unbedenklich schreiben dürfen:

$$\chi(t) = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}t + \mathfrak{C}t^2 + \ldots.$$

Demgemäss ist:

$$\frac{1}{3\beta} \left(\int_0^t c_t dt - \chi(t) + \chi(0) \right) = \lambda t + \mu t^2 + \nu t^3 + \xi,$$

ferner

$$V_t = \frac{1}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3 - \xi)^3},$$

und schliesslich, da für $V_0 = 1$ $\xi = 0$ sein muss,

$$V_t = \frac{1}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^3}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wo λ, μ, ν Konstanten sind, deren Wert sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ermitteln lässt.

Ehe ich dazu übergehe, den eben gewonnenen Ausdruck für das Volumen der Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur durch Vergleichung mit der Erfahrung zu prüfen, möchte ich für dieselbe Grösse noch eine zweite Gleichung herleiten, welche, wie ich zeigen werde, mit (7) zusammenfällt, dabei aber einen weniger empirischen Charakter trägt, als diese.

Zu dem Ende integriere ich zunächst die Gleichung (4) und erhalte, mit Rücksicht darauf, dass dem Werte 1 des Volumens ein gewisser Wert U_0 von U entspricht:

$$U_t = U_0 + 3\beta(1 - V^{-\frac{1}{3}}). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die Grösse U_t nimmt, wie man leicht einsieht, mit steigender Temperatur stetig ab, und wir können uns schliesslich eine Temperatur τ denken (deren Zahlenwert uns hier übrigens nicht interessiert), bei welcher die Kohäsion der Molekeln unter Atmosphärendruck aufhört, so dass die Ausdehnungsarbeit verschwindet.

Diesem Verlauf der Funktion U_t geben wir einen allgemeinen Ausdruck, indem wir

$$U_t = a - b e^{ct}$$

setzen. Die Werte der Konstanten a und b bestimmen sich durch die Gleichungen:

$$\begin{cases} U_0 = a - b \quad \text{und} \\ 0 = a - b e^{c\tau}. \end{cases}$$

Hieraus folgt:

$$\begin{cases} b = \dfrac{U_0}{e^{c\tau} - 1} \\ a = \dfrac{U_0 e^{c\tau}}{e^{c\tau} - 1}, \end{cases}$$

ferner

$$U_t = \frac{U_0(e^{c\tau} - e^{ct})}{e^{c\tau} - 1},$$

und mit Rücksicht auf (8):

$$\frac{U_0(e^{c\tau} - e^{ct})}{e^{c\tau} - 1} = U_0 + 3\beta(1 - V_t^{-\frac{1}{3}})$$

$$\frac{U_0}{3\beta}\left[\frac{e^{c\tau} - e^{ct})}{e^{c\tau} - 1} - 1\right] = 1 - V_t^{-\frac{1}{3}};$$

endlich

$$V_t = \frac{1}{\left[1 + \frac{U_0}{3\beta} \cdot \frac{1}{e^{c\tau} - 1}(e^{ct} - 1)\right]^3}.$$

Setze ich hierin die mir unbekannten Konstanten

$$c = \frac{1}{\varkappa} \quad \text{und} \quad -\frac{U_0}{3\beta} \cdot \frac{1}{e^{c\tau} - 1} = \varkappa\lambda,$$

so erhalte ich:

$$V_t = \frac{1}{\left(1 - \varkappa\lambda\left(e^{\frac{t}{\varkappa}} - 1\right)\right)^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Dieser Ausdruck für das Volumen der Flüssigkeiten dürfte vor den empirischen Formeln für dieselbe Grösse den Vorzug besitzen, dass er eine bestimmte physikalische Bedeutung hat und deshalb theoretische Schlussfolgerungen gestattet, während die empirischen Formeln ausschliesslich praktischen Wert haben.

Dagegen ist, wie man leicht einsieht, die Berechnung der Zahlenwerte für die Konstanten nur angenähert möglich, die Methode der kleinsten Quadrate aber gar nicht anwendbar. Am einfachsten gestaltet sich die Ermittelung von $\varkappa$ und λ, wenn man zwei Volumina V_1 und V_2 kennt, welche Temperaturen t_1 und t_2 von der Art entsprechen, dass

$$t_1 = 2\,t_2$$

ist. Bezeichnet man nämlich kurz $1 - V_t^{-\frac{1}{3}}$ mit W_t, so hat man

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{e^{\frac{t_1}{\varkappa}} - 1}{e^{\frac{t_2}{\varkappa}} - 1},$$

wofür wir auch schreiben können:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{e^{\frac{2t_2}{\varkappa}} - 1}{e^{\frac{t_2}{\varkappa}} - 1} = \frac{\left(e^{\frac{t_2}{\varkappa}} + 1\right)\left(e^{\frac{t_2}{\varkappa}} - 1\right)}{e^{\frac{t_2}{\varkappa}} - 1}$$

oder

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{\frac{t_2}{\varkappa}} + 1;$$

und hieraus schliesslich

$$\varkappa = \frac{t_2 \log e}{\log(W_1 - W_2) - \log W_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Indessen lässt diese Methode der Koeffizientenberechnung bei aller Einfachheit viel an Genauigkeit zu wünschen übrig. Ich möchte daher

einem anderen, etwas umständlichen Verfahren, das aber bis zu jedem beliebigen Grade von Annäherung betrieben werden kann, den Vorzug geben.

Ich werde die Kenntnis von λ voraussetzen, indem ich nachträglich zeigen werde, wie man sich dieselbe auf einfache Weise verschafft. Dann ist es also noch meine Aufgabe, die transcendente Gleichung

$$\varkappa\left(e^{\frac{t}{\varkappa}}-1\right)-\frac{W_t}{\lambda}=0, \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

in allgemeiner Form ausgedrückt

$$F(\varkappa)=0$$

zu lösen.

Zu diesem Zwecke zeichne ich mir für einen beliebig gewählten Wert von t, z. B. für 10^0 die Kurve

$$y=\varkappa\left(e^{\frac{t}{\varkappa}}-1\right)$$

für alle Werte der Abscisse $\varkappa$ zwischen zwei beliebig festzusetzenden Grenzen $\varkappa=a$ und $\varkappa=b$. Dann suche ich denjenigen Wert $\varkappa_1$ von $\varkappa$, welcher möglichst angenähert die Gleichung (11) erfüllt. Durch Eintragung von $\varkappa_1$ in (11) erhalte ich rechts statt 0 eine gewisse kleine Grösse ε; es ist also

$$F(\varkappa_1)=\varepsilon.$$

Da ferner $\varkappa=\varkappa_1 \pm \delta$, also $F(\varkappa)=F(\varkappa_1 \pm \delta)=0$ war, und ich wegen der Kleinheit von δ schreiben darf

$$F(\varkappa_1 \pm \delta)=F(\varkappa_1) \pm \delta F'(\varkappa_1),$$

so erhalte ich

$$\delta=-\frac{\varepsilon}{F'(\varkappa_1)},$$

worin die Differentiation von $F(\varkappa_1)$ selbstverständlich nach $\varkappa$ bei konstantem t auszuführen ist. In unserem Falle ergiebt sich:

$$\delta=\frac{\varepsilon}{e^{\frac{t}{\varkappa_1}}\left(1-\frac{t}{\varkappa_1}\right)-1}.$$

Ist der neugefundene Wert

$$\varkappa_2=\varkappa_1 \pm \delta$$

von $\varkappa$ noch nicht genau genug, so wird dasselbe Annäherungsverfahren nochmals benutzt und zwar so oft, bis die gewünschte Genauigkeit von $\varkappa$ erreicht ist.

Dass nun die Gleichung (9) eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigt, sollen zunächst in Tabelle I und II die beliebig herausgegriffenen Beispiele von Toluol und Buttersäure darthun.

Tabelle I (Toluol).[1]

$\varkappa = 696. \quad \lambda = 0{\cdot}0_3 34629$

t	V_t beob.	V_t ber.	Diff.
10°	1·0104	1·0105	$+\,0{\cdot}0_3 1$
20°	1·0212	1·0214	$+\,0{\cdot}0_3 2$
30°	1·0324	1·0325	$+\,0{\cdot}0_3 1$
40°	1·0439	1·0440	$+\,0{\cdot}0_3 1$
50°	1·0558	1·0558	—
60°	1·0681	1·0680	$-\,0{\cdot}0_3 1$
70°	1·0807	1·0806	$-\,0{\cdot}0_3 1$
80°	1·0937	1·0935	$-\,0{\cdot}0_3 2$
90°	1·1069	1·1068	$-\,0{\cdot}0_3 1$
100°	1·1206	1·1206	—

Tabelle II (Buttersäure).

$\varkappa = 1076. \quad \lambda = 0{\cdot}0_3 34016$

Temperatur	V_t beobachtet				V_t berechnet	Differenz
	Kopp[2])	Pierre[3])	Zander[4])	im Mittel		
10°	1·01052	1·01036	1·01038	1·01042	1·01032	$-\,0{\cdot}0_3 10$
20°	1·02121	1·02091	1·02093	1·02102	1·02090	$-\,0{\cdot}0_3 12$
30°	1·03204	1·03167	1·03165	1·03179	1·03170	$-\,0{\cdot}0_3 09$
40°	1·04327	1·04267	1·04270	1·04288	1·04277	$-\,0{\cdot}0_3 11$
50°	1·05439	1·05390	1·05400	1·05410	1·05410	—
60°	1·06597	1·06539	1·06550	1·06562	1·06571	$+\,0{\cdot}0_3 09$
70°	1·07784	1·07720	1·07740	1·07748	1·07759	$+\,0{\cdot}0_3 11$
80°	1·08982	1·08939	1·08950	1·08957	1·08977	$+\,0{\cdot}0_3 20$
90°	1·10244	1·10207	1·10200	1·10217	1·10225	$+\,0{\cdot}0_3 08$
100°	1·11565	1·11458	1·11490	1·11504	1·11504	—

Die Reihenentwicklung für $e^{\frac{t}{\varkappa}}$ giebt:

$$e^{\frac{t}{\varkappa}} - 1 = \frac{t}{\varkappa} + \frac{t^2}{2\varkappa^2} + \frac{t^3}{6\varkappa^3} + \ldots.$$

Demgemäss geht (9) über in:

$$V_t = \frac{1}{\left[1 - \lambda t - \frac{\lambda}{2\varkappa} t^2 - \frac{\lambda}{6\varkappa^2} t^3 - \ldots\right]^3},$$

und, wenn ich die Reihe bei der dritten Potenz abbreche und der Kürze wegen

---

[1]) Nach Versuchen von Louguinine, Lieb. Ann. Suppl. 5, 297.

[2]) Lieb. Ann. 96, 162. [3]) Ann. chim. phys. 19, 193.

[4]) Lieb. Ann. 224, 56.

$$\frac{\lambda}{2\varkappa} = \mu, \quad \frac{\lambda}{6\varkappa^2} = \nu$$

schreibe, erhalte ich unsere Formel (7), nämlich:

$$V_t = \frac{1}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^3}.$$

Die Konstante λ hat also hier dieselbe Bedeutung, wie in (9), und man findet sie aus den Beobachtungsdaten für V_t nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Ich habe die Formel (7) für eine grössere Reihe von Flüssigkeiten geprüft und überall sehr gut bestätigt gefunden; diese Übereinstimmung mit der Erfahrung soll gleichzeitig a fortiori die Richtigkeit der Gleichung (9) bestätigen, als deren Annäherung wir (7) erkannt haben.

Aus Tabelle III ersieht man an dem Beispiele von Äther, wie genau sich die nach (7) berechneten Werte von V_t den Beobachtungsdaten anschliessen. Die Rechnung ist auf Grund der Versuche von Oudemans[1]) nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt und hat folgende Werte der Koeffizienten ergeben:

$$\lambda = 0{\cdot}0_3 4955118 \qquad \mu = 0{\cdot}0_6 87666 \qquad \nu = -0{\cdot}0_9 2154.$$

Tabelle III (Äther).

t	V_t beob.	V_t ber.	Differenz
5°	1·007530	1·007536	$+0{\cdot}0_4 06$
10°	1·015315	1·015282	$-0{\cdot}0_4 33$
15°	1·023220	1·023222	$+0{\cdot}0_4 02$
20°	1·031394	1·031420	$+0{\cdot}0_4 26$
25°	1·039847	1·039894	$+0{\cdot}0_4 47$
30°	1·048440	1·048454	$+0{\cdot}0_4 14$

Vergleicht man ferner unsere Formel mit den gebräuchlichsten empirischen Gleichungen für V_t, so findet man, dass diese sich als Annäherungen an jene auffassen lassen. Da nämlich $(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)$ immer klein gegen 1 ist, so wird man schreiben dürfen:

$$V_t = \frac{1}{1 - 3(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Hieraus ergiebt sich einerseits

$$V_t = 1 + 3\lambda t + 3\mu t^2 + 3\nu t^3,$$

oder, wenn man $3\lambda = \alpha$, $3\mu = \beta$, $3\nu = \gamma$ setzt,

$$V_t = 1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3.$$

---

[1]) Oudemans, Rec. trav. chim. des Pays-Bas 4, 269.

Dass wenigstens die erste dieser drei Beziehungen in manchen Fällen sehr genau erfüllt wird, geht aus Tabelle IV hervor:

Tabelle IV.

Substanz	α	3λ
Naphtalin	$0{\cdot}0_3747000$	$0{\cdot}0_3747009$
Butylvalerat	$0{\cdot}0_21004800$	$0{\cdot}0_21004796$
Essigsäurre	$0{\cdot}0_2105703$	$0{\cdot}0_2105706$
Propionsäure	$0{\cdot}0_215746$	$0{\cdot}0_210397$
Äthylchlorid	$0{\cdot}0_215746$	$0{\cdot}0_215743$
Anilin	$0{\cdot}0_381730$	$0{\cdot}0_381727$

Man kann also, wenn α bereits bekannt ist, ohne merklichen Fehler $\lambda = \frac{\alpha}{3}$ setzen, was für die Berechnung der Konstanten $\varkappa$ in (9) von Wichtigkeit ist.

Andrerseits geht für $3\lambda = k_1$, $3\mu = k_2$, $\nu = 0$ die Gleichung (12) über in die von Grimaldi[1]) angegebene Formel:

$$V_t = \frac{1}{1 - k_1\, t - k_2 t^2},$$

welche für $k_2 = 0$ wiederum mit der bekannten Formel von Mendelejew[2])

$$V_t = \frac{1}{1 - \varkappa t}$$

zusammenfällt.

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass die hier abgeleiteten Formeln (7) und (9) für das Volumen der Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur den gebräuchlichen empirischen Gleichungen für dieselbe Grösse auch an praktischem Werte nicht nachstehen.

Zum Schlusse der vorliegenden Betrachtungen gebe ich in Tab. V die Zahlenwerte der Koeffizienten λ, μ, ν für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten. Ausgeschlossen habe ich von der Tabelle die Aldehyde, die Alkohole, die Phenole und das Wasser, weil ich glaube, dass bei diesen Substanzen die der Ableitung der Formeln vorausgeschickte Bedingung der Unabhängigkeit des Molekulargewichts von der Temperatur nicht erfüllt ist. Was mich zu dieser Annahme berechtigt, gedenke ich bei einer späteren Gelegenheit auseinanderzusetzen.

---

[1]) **Grimaldi, Sopra alcune equazioni della teoria dei liquidi, Modica 1887.**
[2]) **Mendelejew, Chem. Ber. R. 17, 129. 1884.**

Litteratur-Angabe zu Tabelle V.

Kopp, Lieb. Ann. **96**, 153 u. 303; **100**, 19. Pierre, Ann. chim. phys. 15, 325; **19**, 193; **20**, 5; **21**, 336. Oudemans, cit. bei van der Waals, Kontinuität p. 164. Schiff, Chem. Ber. **19**, 560—568. 1886. Elsässer, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1881. Zander, Inaug.-Diss. Königsberg 1882. Lieb. Ann. **224**, 56. Weger, Inaug.-Diss. Königsberg 1883. Gartenmeister, Inaug.-Diss. Königsberg 1885. Dobriner, Inaug.-Diss. Königsberg 1886. Pinette, Inaug.-Diss. Königsberg 1886. Louguinine, Lieb. Ann. Suppl. **5**, 297. Buff, Lieb. Ann. Suppl. **4**, 145. Levy, Inaug.-Diss. Halle 1881. Pisati-Paternò, Jahresbericht über die Fortschr. der Chemie 1874, 389. Giovanozzi, Gazetta chimica italiana **12**, 147. Lossen und Zander, Lieb. Ann. **225**, 119.

Tabelle V.

Substanz	Formel	Beobachter	λ	μ	ν
Amylen	C_5H_{10}	Buff	$0{\cdot}0_4568774$	$0{\cdot}0_4416337$	$-0{\cdot}0_875814$
Hexan	C_6H_{14}	Zander	$0{\cdot}0_342806$	$0{\cdot}0_56027687$	$0{\cdot}0_888571$
Diisopropyl	C_6H_{14}	Zander	$0{\cdot}0_3429512$	$0{\cdot}0_648835$	$-0{\cdot}0_89305$
Dibutyl	C_8H_{18}	Kopp	$0{\cdot}0_3403784$	$-0{\cdot}0_618103$	$0{\cdot}0_84263$
Diallyl	C_6H_{10}	Zander	$0{\cdot}0_344706$	$-0{\cdot}0_64615$	$0{\cdot}0_711475$
Methylpropyläther	$C_4H_{10}O$	Dobriner	$0{\cdot}0_34685$	$0{\cdot}0_687$	$-0{\cdot}0_82$
Äthylpropyläther	$C_5H_{12}O$	Dobriner	$0{\cdot}0_3440069$	$0{\cdot}0_62003$	$0{\cdot}0_8698$
Acetessigäther	$C_6H_{10}O_3$	Schiff	$0{\cdot}0_3364212$	$0{\cdot}0_671105$	$0{\cdot}0_85085$
Ameisensäure.	CH_2O_2	Zander	$0{\cdot}0_3319398$	$0{\cdot}0_617755$	$-0{\cdot}0_81235$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	Kopp	$0{\cdot}0_3352352$	$-0{\cdot}0_61871$	$0{\cdot}0_83185$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	Zander	$0{\cdot}0_3346565$	$0{\cdot}0_6274$	$-0{\cdot}0_935$
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	Zander	$0{\cdot}0_334321$	$0{\cdot}0_739$	—
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	Zander	$0{\cdot}0_3316$	$0{\cdot}0_658775$	$-0{\cdot}0_81775$
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	Zander	$0{\cdot}0_332521$	$-0{\cdot}0_87$	$0{\cdot}0_99$
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	Zander	$0{\cdot}0_3305275$	$0{\cdot}0_7335$	$0{\cdot}0_97$
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	Zander	$0{\cdot}0_327475$	$0{\cdot}0_628767$	$-0{\cdot}0_9457$
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	Zander	$0{\cdot}0_3297739$	$-0{\cdot}0_61279$	$0{\cdot}0_810966$
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_344978$	$0{\cdot}0_53247$	$-0{\cdot}0_7648$
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_344719$	$0{\cdot}0_62335$	$0{\cdot}0_985$
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_343253$	$0{\cdot}0_6451275$	$0{\cdot}0_967224$
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_33798$	$0{\cdot}0_6123$	$0{\cdot}0_7137$
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_338144$	$0{\cdot}0_6896$	$-0{\cdot}0_721$
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_343615$	$0{\cdot}0_6275$	$0{\cdot}0_887$
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_343769$	$0{\cdot}0_512005$	$0{\cdot}0_8475$
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_339536$	$0{\cdot}0_6393381$	$0{\cdot}0_9564455$
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	Kopp	$0{\cdot}0_3388172$	$0{\cdot}0_63456$	$0{\cdot}0_943$
Äthylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_3343231$	$0{\cdot}0_633644$	$0{\cdot}0_94859$
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_3396143$	$0{\cdot}0_644955$	$0{\cdot}0_81315$
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_339654$	$-0{\cdot}0_612$	$0{\cdot}0_85$
Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_3382$	$0{\cdot}0_6344819$	$0{\cdot}0_944199$
Propylbutyrat	$C_7H_{14}O_2$	Elsässer	$0{\cdot}0_335235$	$0{\cdot}0_6417$	$-0{\cdot}0_97$
Propylvalerat	$C_8H_{16}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_3348495$	$0{\cdot}0_615105$	$0{\cdot}0_9615$
Butylformiat	$C_5H_{10}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_3364909$	$0{\cdot}0_642755$	$0{\cdot}0_82735$
Butylacetat	$C_6H_{12}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_332274$	$0{\cdot}0_549745$	$0{\cdot}0_8415$
Butylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_3346025$	$0{\cdot}0_6619$	$0{\cdot}0_8195$
Butylbutyrat	$C_8H_{16}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_334672$	$0{\cdot}0_6172$	$0{\cdot}0_97$
Butylvalerat	$C_9O_{18}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_3334932$	$0{\cdot}0_75445$	$0{\cdot}0_81335$
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_335528$	$-0{\cdot}0_7765$	$0{\cdot}0_71295$
Amylacetat	$C_7H_{14}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_3345898$	$0{\cdot}0_639955$	$-0{\cdot}0_9335$
Amylbutyrat	$C_9H_{18}O_2$	Gartenmeister	$0{\cdot}0_332637$	$0{\cdot}0_6314$	—
Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	Kopp	$0{\cdot}0_334504$	$-0{\cdot}0_6109$	$0{\cdot}0_86$

Substanz	Formel	Beobachter	λ	μ	ν
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	Pierre	$0{\cdot}0_3524773$	$0{\cdot}0_640105$	$0{\cdot}0_83265$
Äthylbromid	C_2H_5Br	Pierre	$0{\cdot}0_343326$	$0{\cdot}0_69205$	$0{\cdot}0_75015$
Methyljodid	CH_3J	Dobriner	$0{\cdot}0_338181$	$0{\cdot}0_510305$	$-0{\cdot}0_71065$
Äthyljodid	C_2H_5J	Dobriner	$0{\cdot}0_3383973$	$-0{\cdot}0_6202$	$0{\cdot}0_84465$
Propyljodid	C_3H_7J	Dobriner	$0{\cdot}0_334261$	$0{\cdot}0_6378$	$-0{\cdot}0_945$
Butyljodid	C_4H_9J	Dobriner	$0{\cdot}0_3320323$	$0{\cdot}0_6528$	$-0{\cdot}0_821$
Amyljodid	$C_5H_{11}J$	Dobriner	$0{\cdot}0_3308858$	$0{\cdot}0_62983$	$-0{\cdot}0_93$
Hexyljodid	$C_6H_{13}J$	Dobriner	$0{\cdot}0_3316292$	$-0{\cdot}0_7955$	$0{\cdot}0_8165$
Heptyljodid	$C_7H_{15}J$	Dobriner	$0{\cdot}0_3303238$	$-0{\cdot}0_7807$	$0{\cdot}0_975$
Octyljodid	$C_8H_{17}J$	Dobriner	$0{\cdot}0_3294368$	$-0{\cdot}0_7852$	$0{\cdot}0_8165$
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	Oudemans	$0{\cdot}0_3470389$	$0{\cdot}0_667495$	$-0{\cdot}0_9815$
Chloroform	$CHCl_3$	Pierre	$0{\cdot}0_337771$	$0{\cdot}0_66255$	$0{\cdot}0_8345$
Perchlormethan	CCl_4	Pierre	$0{\cdot}0_3394558$	$-0{\cdot}0_8395$	$0{\cdot}0_83915$
Aceton	C_3H_6O	Kopp	$0{\cdot}0_344816$	$0{\cdot}0_6551837$	$0{\cdot}0_99964$
Benzol	C_6H_6	Kopp	$0{\cdot}0_3392$	$0{\cdot}0_61285$	$0{\cdot}0_9195$
Toluol	C_7H_8	Louguinine	$0{\cdot}0_334021$	$0{\cdot}0_641887$	$-0{\cdot}0_99662$
Äthylbenzol	C_8H_{10}	Weger	$0{\cdot}0_3287225$	$0{\cdot}0_66805$	$-0{\cdot}0_93$
Orthoxylol	C_8H_{10}	Pinette	$0{\cdot}0_3305453$	$0{\cdot}0_626364$	$0{\cdot}0_9106$
Metaxylol	C_8H_{10}	Pinette	$0{\cdot}0_33166452$	$0{\cdot}0_61176$	$0{\cdot}0_8129$
Paraxylol	C_8H_{10}	Pinette	$0{\cdot}0_33237$	$0{\cdot}0_7712$	$0{\cdot}0_81397$
Styrol	C_8H_8	Weger	$0{\cdot}0_331699$	$0{\cdot}0_6173$	$0{\cdot}0_95$
Phenylacetylen	C_8H_6	Weger	$0{\cdot}0_3324185$	$0{\cdot}0_615018$	$0{\cdot}0_9533$
Cumol	C_9H_{12}	Pisati-Paternò	$0{\cdot}0_332103$	$-0{\cdot}0_72139$	$0{\cdot}0_8203$
Cymol	$C_{10}H_{14}$	Kopp	$0{\cdot}0_3311172$	$0{\cdot}0_71114$	$0{\cdot}0_9863$
Naphtalin	$C_{10}H_8$	Kopp	$0{\cdot}0_3249003$	$0{\cdot}0_647905$	$-0{\cdot}0_9535$
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	Lossen u. Zander	$0{\cdot}0_3371731$	$-0{\cdot}0_61357$	$0{\cdot}0_851$
Hexahydroxylol	C_8H_{16}	Lossen u. Zander	$0{\cdot}0_333968$	$0{\cdot}0_648923$	$-0{\cdot}0_814578$
Hexahydronaphtalin	$C_{10}H_{14}$	Lossen u. Zander	$0{\cdot}0_3266087$	$0{\cdot}0_7931$	$0{\cdot}0_927325$
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	Giovanozzi	$0{\cdot}0_32087$	$0{\cdot}0_73627$	$0{\cdot}0_81018$
Jodbenzol	C_6H_5J	Schiff	$0{\cdot}0_3273188$	$0{\cdot}0_8905$	$0{\cdot}0_9815$
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	Kopp	$0{\cdot}0_3275418$	$0{\cdot}0_72555$	$0{\cdot}0_9265$
Anilin	C_6H_7N	Kopp	$0{\cdot}0_3272425$	$0{\cdot}0_61575$	—
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	Kopp	$0{\cdot}0_3266928$	$0{\cdot}0_640105$	$-0{\cdot}0_83585$
Schwefelkohlenstoff	CS_2	Pierre	$0{\cdot}0_337346$	$0{\cdot}0_6405045$	$0{\cdot}0_9648537$
Schweflige Säure	SO_2	Pierre	$0{\cdot}0_349452$	$0{\cdot}0_577035$	$0{\cdot}0_611375$
Brom	Br_2	Pierre	$0{\cdot}0_3346073$	$0{\cdot}0_633155$	$0{\cdot}0_81115$
Quecksilber	Hg	Levy	$0{\cdot}0_4603844$	$-0{\cdot}0_843$	—

Breslau, im Januar 1891.

Verhandlungen über die Theorie der Lösungen.

(Aus dem Berichte über die Versammlung der British Association for the Advancement of Science vom September 1890 zu Leeds.)

(Mit 2 Textfiguren.)

Sp. U. Pickering, Die gegenwärtige Lage der Hydrattheorie der Lösungen.

Es sind erst vier Jahre her, dass die gegenwärtige Sektion einen Tag der Diskussion über die Natur der Lösung gewidmet hat; doch ist seitdem in der allgemeinen Gestaltung der Frage und der Stellung der Vertreter der beiden widerstreitenden Theorieen ein so vollständiger Wechsel eingetreten, dass wir bei der Erneuerung der Diskussion wenig Gefahr laufen, wieder auf die damals gegangenen Wege zu geraten. In Birmingham eröffnete Dr. Tilden die Diskussion durch einen Überblick über all die wohl und lange bekannten Thatsachen, welche möglicherweise irgendwelches Licht auf die Natur der Lösung werfen könnten, und von denjenigen, welche in die Diskussion eintraten, teilte jeder die Deutung dieser Thatsachen mit, welche am besten mit seinen eigenen Anschauungen übereinstimmte, und da die Thatsachen ihrerseits verschiedener Auslegung fähig waren, so ergab sich das nicht überraschende Resultat, dass jeder Diskutierende mit genau derselben Meinung den Schauplatz verliess, die er mitgebracht hatte. Seitdem hat nun jede Partei positive Beweise zu gunsten ihrer Anschauungen erlangt, oder glaubt sie erlangt zu haben; und diese Beweise müssen, wenn sie aufrecht gehalten werden, als bindend angenommen werden, oder sie müssen als irrig nachgewiesen sein, bevor die Gegner den Sieg beanspruchen dürfen. Die Vertreter der Hydrattheorie behaupten, dass die Kurven, welche die verschiedenen Eigenschaften der Lösungen von wechselndem Gehalt darstellen, plötzliche Änderungen der Krümmung an bestimmten Punkten aufweisen, welche an denselben Punkten auftreten, welche auch die untersuchte Eigenschaft ist, welche der Zusammensetzung bestimmter Hydrate entsprechen, und welche daher nur durch die Anwesenheit solcher Hydrate in den Lösungen erklärt

werden können, während die Vertreter der physikalischen Theorie, die jetzt mit den Vertretern der Theorie des osmotischen Druckes identisch sind, den Beweis erbracht zu haben behaupten, dass wenigstens in verdünnten Lösungen die gelösten Stoffe allen Gesetzen unterworfen sind, welche auf Gase Anwendung finden, und dass daher ihre Molekeln von den Molekeln des Lösungsmittels nicht beeinflusst und mit ihnen nicht verbunden sind.

Auch in anderer Richtung finde ich heute unsere Stellung erheblich von der vor vier Jahren verschieden; denn, statt die Angelegenheit wie damals unter uns zu verhandeln, erfreuen wir uns heute der Gegenwart einiger von denen, deren Arbeiten in eben diesem Gebiet ihre Namen jedem Physiker und Chemiker in der wissenschaftlichen Welt vertraut gemacht hat.

Ich beabsichtige in erster Linie eine kurze Übersicht der Nachweise zu geben, welche in letzter Zeit zu gunsten der Hydrattheorie erbracht worden sind, und in zweiter Linie zu erörtern, wie weit die aus diesen Nachweisen gezogenen Schlüsse durch die wichtigen Thatsachen erschüttert werden, welche durch Raoult, van't Hoff, Arrhenius und Ostwald ans Licht gebracht worden sind.

In einer Hinsicht beginnen die Vertreter der Hydrattheorie mit einem bestimmten Vorteil, indem ihre thätigsten Gegner nicht mehr das Vorhandensein von Hydraten in Lösungen völlig läugnen, wenn sie sie auch nur im Falle konzentrierter Lösungen zugeben; in solchen ist es in der That schwer zu sehen, wie ihre Existenz überhaupt in Abrede gestellt werden kann. Das einzige Hilfsmittel, welches wir zum Beweise haben, dass eine Flüssigkeit eine bestimmte Verbindung ist, besteht in dem Nachweise, dass sie bei ihrem Durchgang durch den gasförmigen oder festen Zustand unverändert bleibt, wenn wir sie durch Destillation oder Krystallisation fraktionieren. Bei Flüssigkeiten von nur geringer Beständigkeit ist Krystallisation das einzige zugängliche Mittel, und die Ergebnisse der Krystallisation haben uns dazu geführt, die Flüssigkeit H^2SO^4 als eine bestimmte Verbindung anzusehen, und völlig gleiche Ergebnisse zwingen uns, die Bestimmtheit der Flüssigkeiten $H^2SO^4SO^3$, $H^2SO^4H^2O$ und $H^2SO^4 4H^2O$ anzunehmen; in jedem dieser Fälle erstarrt die Flüssigkeit als Ganzes und ohne Änderung der Zusammensetzung; die Temperatur bleibt während der Erstarrung konstant, und jeder hinzugefügte Überschuss von Schwefeltrioxyd oder Wasser kann von der reinen Verbindung, welche allein aus dem Gemenge krystallisiert, getrennt werden. So haben wir in dem gewählten Beispiele zwischen dem Anhydrid einerseits und dem Wasser

andererseits vier bestimmte Verbindungen, welche alle in flüssigem Zustande existieren.

Es folgt indessen nicht hieraus, dass jedes Hydrat, welches in Lösung existiert, notwendig in flüssigem Zustande erhalten werden kann; wahrscheinlich besteht keine Lösung, selbst wenn sie die genaue Zusammensetzung eines existierenden Hydrates besitzt, aus dem Hydrat allein, sondern aus einem Gemenge desselben mit den Produkten ihrer Dissociation (wenn auch die Menge der letzteren sehr klein sein kann), und ob beim Abkühlen das Hydrat auskrystallisiert, oder eines der Produkte der Dissociation, muss von der relativen Leichtigkeit abhängen, mit welcher die fraglichen Stoffe den festen Zustand annehmen; krystallisiert das Hydrat nicht leicht, so können wir Nachweise seiner Gegenwart nur durch indirekte Mittel zu erhalten hoffen.

Mendelejews Schlüsse, so irrtümlich, wie ich glaube, sie bezüglich der Dichte der Lösungen von Schwefelsäure und Alkohol[1]) sind, führen doch zu dem Hilfsmittel, solche Nachweise zu erlangen.

Er gab an, dass er beim Auftragen des Verhältnisses der Dichtigkeitsänderungen mit dem Prozentgehalt der Lösung (des ersten Differentialquotienten) eine Reihe von geraden Linien erhielt, welche gut bestimmte Durchschnitte an Punkten zeigten, die molekularen Verhältnissen entsprechen; indessen ist es unmöglich, beim Auftragen der experimentell bestimmten Punkte, welche nach ihm diese Gestalten bilden, irgend eine Rechtfertigung dieser Angabe zu finden; im Falle der Schwefelsäure sind diese Punkte und Mendelejews Zeichnung derselben nebeneinander in den Trans. Chem. Soc. 1890, S. 81 wiedergegeben, im Falle des Alkohols befinden sie sich in der Ztschr. f. phys. Chemie **5**, 10. Crompton[2]) hat dann auf Grund einer Prüfung der von Kohlrausch für die elektrische Leitfähigkeit der Schwefelsäurelösungen bestimmten Werte gezeigt, dass in einzelnen Fällen eine zweite Differentiation erforderlich sein kann, bevor geradlinige Figuren mit Knicken darin erhalten werden. Bei meinen eigenen Arbeiten über die verschiedenen Eigenschaften der Lösungen dieser Säure habe ich diesen Prozess der Differentiation benutzt, doch habe ich ihn mit der Untersuchung der ursprünglichen Kurven mittelst eines gebogenen Lineals verbunden und in letzter Zeit fast völlig zu gunsten des letzteren aufgegeben.

In dem Phil. Mag. 1890, **1**, S. 430 befinden sich rohe Skizzen der Kurven, welche die Dichte, Kontraktion bei der Bildung, elektrische

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 278.

[2]) Chem. Soc. Trans. 1888, S. 116.

Leitfähigkeit, Wärmeausdehnung, Lösungswärme und Wärmekapazität der Lösungen darstellen, und in den Trans. Chem. Soc. 1890, p. 338 solche bezüglich des Gefrierpunktes. In einzelnen Fällen, so bei den Gefrierpunkten für 58 und 100 Prozent Gehalt, gestattet uns der blosse Anblick der Kurve die Stellen plötzlicher Änderungen der Krümmung zu bestimmen; im allgemeinen ist aber die Bestimmung solcher Änderungen schwieriger. Beim Versuch, die Kurve mittelst eines gebogenen Lineals zu zeichnen, ergab sich, dass die ganze Kurve nur in einzelnen Abschnitten gezeichnet werden konnte, und es ergab sich ferner, dass jeder dieser Abschnitte aus einer einzelnen Kurve von parabolischer Natur bestand, obwohl ein Lineal, wenn es durch den Druck beider Hände gebogen wird, keineswegs notwendig eine Parabel bildet, und ausserdem — und dies ist der wichtigste Teil des Nachweises — dass diese Kurven, obwohl in ihrem äusseren Ansehen ungemein verschieden, alle in die gleiche Anzahl von Abteilungen zerfielen und so die Existenz von Krümmungsänderungen an denselben Punkten anzeigten, und dazu endlich, dass diese Punkte Lösungen von bestimmter molekularer Zusammensetzung in allen Fällen entsprachen, wo das Verhältnis zwischen Säure und Wasser gross genug war, um einen solchen Vergleich möglich zu machen, indem der mittlere Unterschied zwischen der durch die Krümmungsänderungen angegebenen Zusammensetzung und der bestimmter Hydrate nur 0·57 H^2O betrug. Bei verdünnteren Lösungen ist es natürlich nicht möglich, zu behaupten, dass die Krümmungsänderungen bei bestimmten Hydraten eintreten, da die Änderungen im Prozentgehalt durch die Hinzufügung einer einzelnen Molekel Wasser zu jedem H^2SO^4 zu klein sind, doch sind die Änderungen in diesen verdünnten Lösungen von ganz dem gleichen Charakter, wie bei konzentrierten, und müssen, bevor gewichtige Gründe dagegen vorgebracht werden, der gleichen Ursache zugeschrieben werden.

Um den Wert des so erhaltenen Beweises vollständig zu diskutieren, müsste ich mehr Stunden anwenden, als mir Minuten zu Gebote stehen; ich glaube aber sagen zu können, dass diese Ergebnisse gegenwärtig weder in Frage gestellt noch widerlegt sind, und dass, solange sie nicht widerlegt sind, wir die Gegenwart von Hydraten in Lösungen als bewiesen ansehen müssen. Ich kann ferner hinzufügen, dass meine mit Schwefelsäure erhaltenen Ergebnisse durch ähnliche an einigen anderen Stoffen erhaltene unterstützt worden sind; dass die Existenz eines der angedeuteten Hydrate durch Isolierung desselben in festem Zustande erwiesen worden ist; und endlich, dass das Gesetz für die Erniedrigung des Gefrierpunktes formuliert worden ist, nach welchem wir innerhalb

der Versuchsfehler den Gefrierpunkt jeder Lösung von beliebiger Stärke berechnen können, vorausgesetzt, dass wir die Existenz jedes Hydrates, welches meine Arbeiten angedeutet haben, anerkennen; während, wenn wir die Existenz derselben leugnen, die nach diesem oder irgend einem anderen Gesetz berechneten Gefrierpunkte solche Unterschiede gegen die gefundenen Werte zeigen, dass aller Anschein von Übereinstimmung verschwindet. Ich arbeite in der That bei dem Versuch, die Hydrattheorie zu stützen, unter dem nicht geringen Nachteile, dass der grösste Teil der vorhandenen Nachweise zu gunsten derselben noch nicht veröffentlicht ist.

Bevor ich zu dem zweiten Teile meines Gegenstandes übergehe, wünsche ich die Aufmerksamkeit auf die grosse Zusammengesetztheit einiger durch meine Untersuchungen ermittelten Hydrate zu lenken, und auf die Thatsache, dass die Anzeigen plötzlicher Änderungen nirgend deutlicher sind, als bei sehr verdünnten Lösungen. Die Änderungen der Kurve der Verdünnungswärme von fünf Prozent abwärts [1]) geben eine gute Illustration für die letztere Thatsache; auch können die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen als Beispiele angeführt werden [2]), wo das Verhältnis der Abnahme von 0 bis 0·07 Prozent ein viertel so gross ist, wie das von 0·07 bis 1·0 Prozent. Die Komplexität dieser Hydrate ist so gross, dass sie in den äussersten Fällen als einige tausend Molekeln H^2O enthaltend angesehn werden müssen, und die Annahme solcher Zusammengesetztheit wird unzweifelhaft manche gegen meine Ergebnisse im allgemeinen einnehmen, obwohl ich nicht weiss, aus welchem Grunde, da wir gegenwärtig in völliger Unkenntnis bezüglich der möglichen Komplexität flüssiger Molekeln sind. Es ist interessant, dass eine ähnliche Komplexität molekularer Anordnung angenommen werden muss, wenn wir Raoults ursprünglichen Satz annehmen, dass eine Molekel irgend eines Stoffes, gelöst in 100 Molekeln eines Lösungsmittels, den Gefrierpunkt um 0·63° herabdrückt, denn ist dies so, so müssen wir den Molekeln der verschiedenen, in der zweiten Kolumne der Tabelle 1 enthaltenen Stoffe die angegebene Molekulargrösse zuschreiben, wenn sie in den in der ersten Kolumne genannten Lösungsmitteln gelöst sind, denn es sind die genannten Mengen der Stoffe erforderlich, um den Gefrierpunkt des Lösungsmittels um 0·63° zu erniedrigen; und unter diesen wenigen Beispielen, welche ich aus meinen eigenen Beobachtungen genommen habe, finden wir Molekularaggregate,

---

[1]) Chem. Soc. Trans. 1890, S. 107.
[2]) ib. 343.

welche bis 200 Fundamentalmolekeln enthalten, und selbst diese Zahl lässt, wie ich erwähnen will, die Komplexität wahrscheinlich sehr erheblich zu klein erscheinen; denn die Depression ist in diesem Falle und in einigen anderen aus Beobachtungen abgeleitet worden, welche bis 10 Gramm-Molekulargewichte auf 100 des Lösungsmittels enthalten haben, während die molekulare Depression schnell mit der Stärke der Lösung wächst: 1000 H^2O würden wahrscheinlich eine niedrige Schätzung der Komplexität der Wassermolekeln gelöst in einem grossen Überschuss des Tetrahydrats von Chlorcalcium sein, eine Komplexität, welche mit der vergleichbar ist, welche meine anderen Arbeiten ergeben haben, und dies in dem Falle desselben Stoffes, welchen diese Hydrate enthalten, — Wasser.

Tabelle 1. Molekulargewicht von Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln[1].

Lösungsmittel	Gelöster Stoff, welcher 0·^{2}63 Erniedrigung hervorbringt[2])
100 ($H^2SO^4.H^2O$)	32 H^2O
"	63 H^2SO^4
100 ($H^2SO^4.4H^2O$)	8 H^2O
"	15 H^2SO^4
100 ($Ca[NO^3]^2.4H^2O$)	90 H^2O
"	42 $Ca(NO^3)^2$
100 ($CaCl^2.6H^2O$)	210 H^2O
"	63 $CaCl^2$

Nun zu der Frage, wie weit die Theorie des osmotischen Druckes und die Ergebnisse, auf welche sie begründet ist, der Hydrattheorie entgegenstehen; zunächst möchte ich klar die Stellung definieren, welche ich in dieser Angelegenheit einnehme. Ich stelle nicht für einen Augenblick etwas von **Raoults** klassischen Arbeiten, welche uns jetzt so vertraut sind, in Frage, und ebensowenig, dass diese Resultate die Existenz einer im allgemeinen annähernd konstanten Gefrierpunktserniedrigung ergeben, und ich gebe daher zu, dass wir im allgemeinen einen annähernd richtigen Wert für das Molekulargewicht eines Stoffes durch Beobachtung der Depression, welche er verursacht, erlangen können; ebensowenig will ich die Richtigkeit der mathematischen Beziehungen anzweifeln, welche **van't Hoff** und **Arrhenius** zwischen dem osmotischen Druck, der Gefrierpunktserniedrigung und anderen Eigenschaften

---

[1]) Andere Beispiele hoher Molekulargewichte sind von **Brown** und **Morris** (Chem. Soc. Trans. 1888) sowie **Gladstone** und **Hibbert** (Phil. Mag. 2, 38. 1889) angegeben.

[2]) Bestimmt aus den Gefrierpunkten sehr verdünnter Lösungen.

nachgewiesen haben, vorausgesetzt, dass wir die Grundannahmen zugeben, auf welche diese Rechnungen gestützt sind, die wahrhaft gasartige Natur der gelösten Stoffe und die Dissociation der Salze in ihre Jonen. Das, was ich in Frage stelle, ist, dass die Thatsachen diese Annahmen rechtfertigen, und dass die Konstanz und Regelmässigkeit der Resultate so streng sind, um den Schluss zu rechtfertigen, dass das Lösungsmittel keine Wirkung auf den gelösten Stoff hat, und dass keine Unregelmässigkeiten, wie sie durch Hydrate verursacht werden würden, vorhanden seien.

Gemäss der Theorie des osmotischen Druckes befindet sich der gelöste Stoff, wenigstens solange er nicht in grösserer Menge vorhanden ist, als in demselben Volum seines Gases, wenn er unter normalen Verhältnissen vergast wäre, thatsächlich im Gaszustande und gehorcht allen Gasgesetzen. Nach der Hydrattheorie ist dies nur teilweise wahr. Dass der gelöste Stoff insofern sich in einem mit der Gasgestalt vergleichbaren Zustande befindet, als die gegenseitige Entfernung seiner eigenen Teilchen anlangt, muss zugegeben werden — ich bin in der That unabhängig durch das Studium der thermochemischen Daten zu dem gleichen Schlusse gelangt — insofern aber, als das Lösungsmittel zugegen ist, welches, wie wir glauben, nicht ein inaktives Medium ist, können seine Molekeln nicht dieselbe Freiheit haben, als wenn sie wirklich gasförmig wären, und werden daher den Gasgesetzen nur unvollkommen gehorchen.

Es wird gut sein, unsere Aufmerksamkeit nur auf eine der mit dem osmotischen Druck verknüpften Eigenschaften zu beschränken und zu diesem Zwecke die bestuntersuchte zu wählen, die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels; und die Prüfung, ob der gelöste Stoff die Erniedrigung als ein vollkommenes Gas hervorbringt, oder nicht, kann unter drei Punkte gebracht werden:

1) Ist die molekulare Depression (d. h. die für eine Molekel, gelöst in 100 Molekeln) konstant, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels?

2) Ist sie unabhängig von der Stärke der Lösung, so lange diese Stärke nicht die obenerwähnte Grenze (Gaskonzentration) überschreitet? (Boyles Gesetz.)

3) Ist sie unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes? (Avogadros Gesetz.)

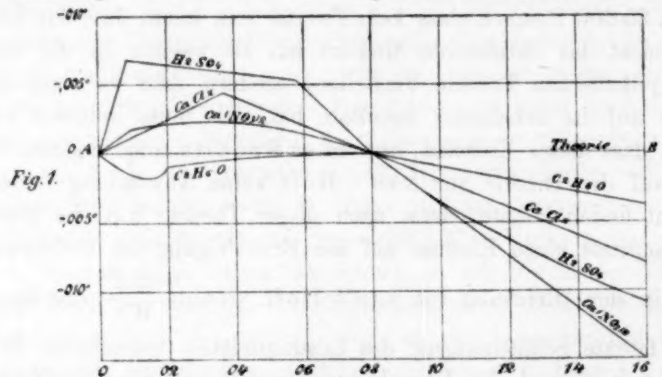
Im Phil. Mag. **1**, 495. 1890 finden sich Beispiele von der Veränderlichkeit der molekularen Depression bei Änderung des Lösungsmittels (vgl. auch Tabelle 1). Mit Wasser in sechs verschiedenen

Lösungsmitteln änderte sie sich von 1·072° bis 0·003°, mit Schwefelsäure in vier verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 2·15° und 0·01°, mit Chlorcalcium in zwei verschiedenen Lösungsmitteln von 2·773° bis 0·01° und mit Calciumnitrat in zwei Lösungsmitteln von 2·5° bis 0·015°; während aus Raoults Daten viele Beispiele gesammelt werden können, dass derselbe Stoff, welcher in einem Lösungsmittel normal wirkt, in einem anderen anormal (indem er nur die Hälfte der gewöhnlichen Depression giebt) wirken kann. Diese Änderungen sind so gross — von 100 bis 35 600 Prozent, dass kein Zweifel sein kann, dass das Lösungsmittel nicht das indifferente Medium ist, als welches es die Vertreter der physikalischen Theorie hinstellen, sondern dass es einen grossen Einfluss auf die erhaltenen Resultate hat. Es muss indessen bemerkt werden, dass dieser Einwand, obwohl er Raoults ursprüngliche Ansicht trifft, auf die Theorie von van't Hoff keine Anwendung findet oder vielleicht finden könnte, denn nach dieser Theorie hat die Natur des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes, indem in der Gleichung von van't Hoff, $dt = \frac{0{\cdot}02\, T^2}{W}$, der Buchstabe W die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bezeichnet. Doch ist nach dieser Formel die Erniedrigung unabhängig von der Natur und der Menge des gelösten Stoffes, so dass die beiden folgenden Einwände auf van't Hoffs Theorie ebenso wie auf Raoults Sätze Anwendung finden.

Zweitens der Einfluss der Konzentration der Lösung. Es ist bemerkenswert, dass, obwohl die Theorie des osmotischen Druckes von dem Verhalten der Lösungen unterhalb einer gewissen Stärke abhängt, keinerlei Versuch von den Vertretern der Theorie gemacht worden ist, Daten bezüglich solcher Lösungen zu erhalten. Die Daten, auf welchen ihre Anschauungen beruhten, beziehen sich auf bedeutend stärkere Lösungen, als die geforderte „Gaskonzentration", und obwohl es unzweifelhaft bequem war, mit Daten zu arbeiten, welche eine naheliegende Entschuldigung für unbequeme Unregelmässigkeiten, denen man begegnen konnte, lieferten, so mussten doch solche Daten der Schlüssigkeit ermangeln, die so überaus wünschenswert ist. Die wenigen Angaben, welche ich in Bezug auf Lösungen von „idealer" Stärke gesammelt habe, gestatten keinen Zweifel, dass selbst in diesem Falle die Depression keine von der Stärke unabhängige Konstante ist.

Eine Lösung von Schwefelsäure mit 0·08 H^2SO^4 auf 100 H^2O würde von einer Konzentration sein, die mit der gasförmigen Säure vergleichbar ist, wenn diese bei normalem Drucke und normaler Temperatur

vergast werden könnte, und die molekulare Erniedrigung müsste unterhalb dieser Konzentration konstant sein; sie müsste durch eine Gerade AB in Fig. 1 dargestellt werden, während die beobachtete, durch die mit H^2SO^4 bezeichnete Kurve dargestellte Abweichung von der Konstanz sehr gross ist; dazu sind diese Abweichungen keineswegs regelmässig und können somit nicht der unvollständigen Vergasung zugeschrieben werden; sie besitzen keine der charakteristischen Eigenschaften der Abweichungen der Gase vom Boyleschen Gesetze. Die Bestim-



mungen, auf welche diese Ergebnisse gegründet sind, sind sehr zahlreich; es sind ungefähr sechzig experimentell bestimmte Punkte auf dem hier gezeichneten Teile, und der mittlere Fehler eines solchen auf zwei verschiedenen Wegen bestimmten Punktes war nur 0·0005°, eine Grösse, die durch ein Zehntel der Teile des Diagramms dargestellt wird; die Abweichungen von der Regelmässigkeit gehen auf den 13fachen Wert dieser Grösse und auf 16 Prozent der ganzen gemessenen Depression.

Die anderen Kurven in Fig. 1 stellen die Abweichungen von der Regelmässigkeit im Falle des Chlorcalciums, Calciumnitrats und Alkohols dar, und sind, obwohl kleiner, als bei der Schwefelsäure, doch viel zu gross, um Versuchsfehlern zugeschrieben werden zu können; und die Thatsache, dass sie bald in der einen, bald in der anderen Richtung stattfinden, schliesst die Möglichkeit aus, sie irgend einer konstanten Fehlerquelle in den benutzten Instrumenten und Methoden zuzuschreiben.

Erinnern wir uns, dass diese Daten die einzigen sind, welche wir gegenwärtig bezüglich sehr verdünnter Lösungen besitzen, so müssen wir schliessen, dass die Hypothese, dass solche Lösungen vollkommene Regelmässigkeit zeigen, völlig unhaltbar ist.

Es ist wichtig zu bemerken, dass wenn wir auf stärkere Lösungen

übergehen, wo die Grösse der Abweichungen so bedeutend wird, dass sie durch das roheste Experiment zutage tritt — Abweichungen von 70° sogar — und wo, wie ich glaube, auch die Vertreter der Theorie des osmotischen Druckes nicht zögern würden, sie dem störenden Einfluss der Hydrate zuzuschreiben, diese Abweichungen in ganz derselben unregelmässigen Weise vorkommen, wie bei schwachen Lösungen, und offenbar derselben Ursache zugeschrieben werden müssen. Die in Fig. 2 gegebenen Resultate mit Alkohol illustrieren diese Unregelmässigkeiten

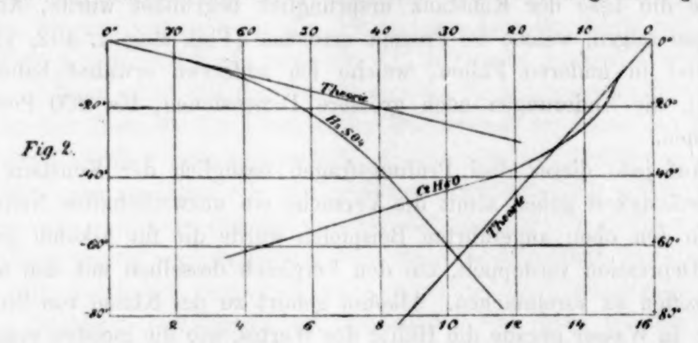


Fig. 2.

in sehr schlagender Weise. Es muss auch hervorgehoben werden, dass abgesehen von der Unregelmässigkeit dieser Abweichungen, ihre Richtung selbst zeigt, dass sie nicht dem Umstande zugeschrieben werden können, dass die gelösten Teile in die Sphäre ihrer gegenseitigen Anziehung gebracht worden sind, wie bei den Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, denn das Ergebnis hiervon müsste sein, dass ihre Anziehung auf die Teilchen des Lösungsmittels vermindert und der Erstarrungspunkt des letzteren daher in abnorm geringem Masse erniedrigt werden würde, während in fast jedem der bisher untersuchten Beispiele das Entgegengesetzte der Fall ist: die Erstarrungspunkte starker Lösungen sind abnorm niedrig. Vielfache Beispiele hierfür finden sich im Phil. Mag. 1, 500, 1890, und das der Schwefelsäure, welches hier in Fig. 2 dargestellt ist, ist keineswegs das auffälligste, während der Fall des Alkohols, welcher hier zuerst mitgeteilt wird (Fig. 2), die einzige Ausnahme bildet, welche bisher angetroffen wurde, und zwar nur im Falle ausserordentlich konzentrierter Lösungen.

Aus den obigen Beispielen lassen sich auch einige Antworten auf die Frage entnehmen, ob die molekulare Depression unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes ist.

Die mit den vier Stoffen bei Konzentrationen, die denen ihrer Gase entsprechen, erhaltenen Zahlen sind

Chlorcalcium	2·850°
Calciumnitrat	2·744°
Schwefelsäure	2·313°
Alkohol	2·180°

eine Änderung von 30 Prozent, welche der Idee einer absoluten Konstanz ein deutliches Dementi giebt; und nehmen wir Beispiele von anderen Stoffen, wo die zugänglichen Daten sich auf Lösungen von etwas grösserer Stärke beziehen, so finden wir, dass eben die Stoffe, auf welche die Idee der Konstanz ursprünglich begründet wurde, Abweichungen zeigen, welche 60 Prozent erreichen (Phil. Mag. **1**, 492, 1890), während in anderen Fällen, welche ich anderswo erwähnt habe (ib. 493)[1]), die Änderungen noch grössere Dimensionen, bis 260 Prozent, erreichen.

Auf jede dieser drei Prüfungsfragen bezüglich der Konstanz und Regelmässigkeit geben somit die Versuche ein unzweifelhaftes Nein.

In den oben angeführten Beispielen wurde die für Alkohol gefundene Depression verdoppelt, um den Vergleich desselben mit den anderen Stoffen zu vereinfachen. Alkohol gehört zu der Klasse von Stoffen, welche in Wasser gerade die Hälfte des Wertes, wie die meisten ergeben, und von welchen in jedem bisher untersuchten Lösungsmittel einige Beispiele vorhanden sind. Die Erklärungen, welche die Vertreter der chemischen und der physikalischen Theorie von diesen halben Werten geben, sind so radikal voneinander verschieden, dass der Versuch, zu einer Übereinstimmung betreffs der Natur der Lösungen zu gelangen, hoffnungslos ist, bevor dieser Unterschied erledigt ist. Die Chemiker sagen, dass diese halben Werte in allen Fällen die abnormen sind, ebenso wie es Raoult ursprünglich that, und erklären sie, indem sie die Molekeln des gelösten Stoffes als aus zwei Fundamentalmolekeln bestehend annehmen. Die Physiker geben genau dieselbe Erklärung für jedes Lösungsmittel, ausgenommen Wasser, in diesem Falle aber sagen sie, dass die kleineren Werte die normalen sind, und die grossen die abnormen, indem die doppelte Grösse derselben durch die Dissociation der gelösten Molekeln in ihre zwei Jonen verursacht wird, wobei zwei Molekeln oder wirkende Einheiten aus jeder ursprünglich hinzugefügten gebildet werden.

Wenn Raoults Anschauung bezüglich der Übereinstimmung der molekularen Depression aufrecht erhalten werden kann, so sind die Daten selbst entscheidend dagegen, dass diese Ausnahme im Falle des

---

[1]) Die durch H^2O in 100 H^2SO^4 hervorgebrachte Erniedrigung ist 1·07°, anstatt der dort angegebenen Zahl 0·07°.

Wassers gemacht werden; denn wenn die Stoffe mit den geringeren Erniedrigungen als normal wirkend angesehen werden, so ist offenbar, dass wenn die gegebenen Werte irgendwie abnorm sind, diese Abnormität dem Lösungsmittel zugeschrieben werden muss. Nun sind die Werte sicher abnorm; sie sind etwa 1·03, während der normale Wert für eine Molekel, gelöst in 100 Molekeln anderer Lösungsmittel 0·63° ist, und der Überschuss kann daher nur durch die Annahme erklärt werden, dass die Molekeln des Wassers im Verhältnis 1·03 zu 0·63 oder $1^1/_2$ zu 1 complexer sind, als die der anderen Lösungsmittel; mit anderen Worten, dass die Wassermolekeln $1^1/_2$ H^2O sein müssen. Diese Anschauung kann nicht mit der Atomtheorie in Einklang gebracht werden.

In der That ist die Theorie der Dissociation in Jonen der Mehrheit der Chemiker ganz unverständlich. Sie scheint gänzlich unvereinbar mit unseren Ideen von der relativen Beständigkeit verschiedener Körper und mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie zu sein. Allerdings wissen wir, dass jedes Jon, wenn es dissociiert ist, nicht als beständig dissociiert angesehen wird, sondern als beständig sich mit seinen Nachbarn vereinigend und sich wieder von ihnen trennend, wie in jedem anderen Falle der Dissociation; doch wird in jedem einzelnen Augenblick ein sehr grosser Anteil derselben als frei angenommen, ein Anteil, welcher gemäss den in Rede stehenden Resultaten sehr nahe, wenn nicht ganz 100 Prozent betragen muss; und wir haben zu entscheiden, ob es wahrscheinlich oder möglich ist, dass eine derartige Zersetzung durch Einführung der Verbindung in Wasser möglich ist. Und wie können wir es als wahrscheinlich ansehen, dass Stoffe von solcher Beständigkeit, und Verbindungen, welche unter solcher Wärmeentwickelung gebildet sind, wie Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, so vollständig durch Wasser dissociiert werden sollten; noch weniger, dass diese und all die beständigsten Verbindungen, die wir kennen, so zertrümmert werden sollen, während all die weniger beständigen, wie Cyanwasserstoff, schweflige Säure, Borsäure etc. intakt bleiben? Wie können wir annehmen, dass ein Stoff um so bereitwilliger ist, dissociiert zu werden, je beständiger er ist?

Und wenn solch eine Dissociation eingetreten ist, muss sie ohne alle Wärmeabsorption eingetreten sein, und folgerichtig muss Energie erschaffen worden sein. Nehmen wir eines der einfachsten Beispiele, das der Chlorwasserstoffsäure. Wenn überhaupt etwas über Atome sicher ist, so ist es das, dass die Atome in einer elementaren Molekel sehr fest miteinander verbunden sind, und dass daher bei ihrer Trennung eine sehr bedeutende Wärmeabsorption eintreten muss. Um

$2\,HCl$ in $2\,H$ und $2\,Cl$ zu trennen würde einen Verbrauch von viel mehr als den 44000 Kalorieen bedingen, welche wie wir wissen, bei der Trennung von $2\,HCl$ in H^2 und Cl^2 absorbiert werden. Und doch wollen die Vertreter der Dissociationstheorie uns glauben machen, dass diese Trennung thatsächlich stattgefunden hat, nicht nur ohne Wärmeabsorption, sondern thatsächlich mit einer Wärmeentwickelung von 34630 Kalorieen; das ist, dass 44000 + 34630 Cal. erschaffen worden sind, und dies durch die Dazwischenkunft des Wassers, welches ex hypotheri überhaupt keine Wirkung hat.

Diese Schwierigkeit ist durch die Vertreter der physikalischen Theorie hervorgerufen worden, aber die Art, in welcher sie derselben begegnen, scheint mir in keiner Weise sie zu überwinden. Um die Nichtabsorption der Wärme bei der Dissociation des Salzes zu erklären, nehmen sie an, dass elektrische Ladungen sich mit den freigewordenen Atomen verbinden und dabei eine genau der bei der Trennung verbrauchten äquivalente Wärmemenge entwickeln, und eine spätere Entwickelung dieser Theorie ist, glaube ich, dass die Atome, obwohl sie getrennt sind, noch immer mittelst dieser Ladungen zusammengehalten werden, so dass das Ergebnis ein Ersatz des chemischen Bandes durch ein elektrisches von genau demselben Werte ist. Es scheint mir, dass durch eine solche Substitution nichts wesentliches gewonnen wird, und dass ihr Vorhandensein nicht nur hypothetisch, sondern unmöglich ist. Woher kommen diese elektrischen Ladungen, und durch welche Wirkungen werden sie zum Vorschein gebracht? Auf welcher Grundlage kann behauptet werden, dass eine Ladung sich so mit Materie verbinden kann, dass sie Wärme entwickelt, und dass diese entwickelte Wärme genau der bei der Zersetzung der Verbindung absorbierten äquivalent ist? Und wenn diese Äquivalenz besteht, wie können wir die Kraft erklären, welche die eine entwickelt, indem sie die gleiche Kraft überwindet, welche die andere entwickelt? Oder wie können wir weiter die Wärme erklären, welche beim Vorgange der Auflösung entwickelt wird? Wenn andererseits die Verbindungswärme dieser Ladungen gleich der Verbindungswärme der Atome plus der Lösungswärme angenommen wird, so treffen wir auf den Einwand, dass die letztere oft negativ ist, und dass daher die Verbindungswärme der Ladungen oft kleiner als die Verbindungswärme der Atome und Molekeln sein muss, so dass die kleinere Kraft als die grössere überwindend angesehen werden muss[1]).

[1]) Bei der Ansicht, dass Hydrate in Lösungen existieren, macht es keine Schwierigkeit, wie ich anderweitig gezeigt habe, die Wärmeabsorption bei der Lösung zu erklären, ohne das Prinzip der Erhaltung der Energie zu verletzen.

Dass freie Jonen in Lösungen existieren, soll durch eine neuere Beobachtung von **Ostwald** bewiesen worden sein, indem diese Jonen getrennt und in verschiedene Teile der Lösung durch die Nähe eines geladenen Körpers gebracht werden können. Die Trennung der Jonen wird übrigens durch die nachträgliche Entwickelung von Sauerstoff, Wasserstoff, Säure, Alkali etc. erkannt, und es ist sicher, dass, wenn man denselben sich zu mischen und zu verbinden gestattet, Wärme entwickelt und die Salzlösung neu gebildet wird; und so könnte durch Nähern und Entfernen des geladenen Körpers eine unbegrenzte Wärmemenge geschaffen werden. Wenn nun der geladene Körper nichts von seiner Ladung verloren hat, und keine mechanische Energie verbraucht ist, so muss diese Wärme aus nichts entstanden sein, und das gesamte Grundwerk der physikalischen Wissenschaft ist falsch; während, wenn Energie in irgend welcher Form an der Lösung verbraucht wurde, der Versuch nichts beweist, da nicht gezeigt werden kann, dass diese Energie nicht benutzt worden ist, um ebendieselbe Dissociation hervorzubringen, deren ursprüngliches Vorhandensein in Frage kam.

Ich habe schon gezeigt, dass die experimentellen Daten die Abwesenheit der Konstanz und Regelmässigkeit erweisen, welche nach der physikalischen Theorie existieren müsste, und um die Hydrattheorie auf eine unangreifbare Grundlage zu stellen, ist es nur nötig nachzuweisen, dass die Abweichungen von der Konstanz und Regelmässigkeit von solcher Grösse sind, wie sie vernünftigerweise der Anwesenheit von Hydraten zugeschrieben werden können. Dass Änderungen von 260 und 36000 Prozent im Werte der Depression — wie sie bei Änderung des gelösten Stoffes oder des Lösungsmittels beobachtet worden sind — völlig zureichen, um die übertriebensten Anschauungen über den Einfluss chemischer Anziehung zu befriedigen, fordert, glaube ich, keinen Beweis, und wir können uns daher mit den Untersuchungen der Abweichungen, wenn die Verhältnisse des Lösungsmittels geändert werden und wie sie in Fig. 1 dargestellt sind, begnügen.

Es kann nicht behauptet werden, dass die Energie der chemischen Verbindung von, sagen wir, Wasser mit Schwefelsäure der einzige Grund ist, dass die Temperatur eines Gemenges von beiden unter 0° gebracht werden muss, bevor eines von beiden auskrystallisiert; eine gewisse Erniedrigung des Gefrierpunktes wird durch die blosse Interposition der fremden Schwefelsäuremolekeln zwischen denen des Wassers hervorgebracht werden, und aus gewissen Gründen, welche ich anderswo[1])

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1889, S. 149.

auseinandergesetzt habe, schätze ich diese mechanische Erniedrigung, wie ich sie nenne, auf 0·56° für jede gelöste Molekel auf 100 des Lösungsmittels (wobei eine Molekel des lösenden Wassers $3\,H^2O$ ist), ein Wert, welcher, wie bemerkt werden mag, nicht weit von Raoults experimentellem Wert 0·63° entfernt ist. Ausserdem ist noch eine Quelle der Erniedrigung vorhanden, welche hauptsächlich in den Wärmekapazitäten der betrachteten Stoffe besteht, und welche ich der Bequemlichkeit wegen die physikalische Erniedrigung nenne, doch ist der Wert derselben im Falle verdünnter Lösungen sehr klein, und ich brauche daher hier nichts mehr darüber zu sagen. Beide Erniedrigungsursachen würden bestehen, ob Hydrate gegenwärtig sind oder nicht; sind solche aber anwesend, so erhalten wir eine weitere Erniedrigung durch ihre Existenz. Jedes gegebene Hydrat müsste in das nächst niedrige zersetzt werden, bevor es Wasser zur Krystallisation abgeben könnte, und eine gewisse Grösse des Widerstandes würde dieser Krystallisation entgegenstehen, zu deren Überwindung die Lösung weiter abgekühlt werden müsste. Die erforderliche Abkühlung kann folgendermassen geschützt werden: Nehmen wir an, die Lösung sei ein Gemenge und werde unter ihrem normalen Gefrierpunkt abgekühlt; dann würde beim Erstarren die Temperatur sich zu diesem Punkt erheben; bedingt aber dieses Erstarren eine chemische Zersetzung, welche x Kal. absorbiert, so wird dadurch die Temperaturerhöhung vermindert, und die so hervorgebrachte Reduktion würde gleich x dividiert durch die Wärmekapazität der Lösung sein. Da die bei der Zersetzung der verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure verbrauchte Wärme bekannt ist, können wir die durch ihre Gegenwart verursachte Erniedrigung berechnen.

Tabelle 2. Gefrierpunkte der Lösungen von Schwefelsäure.

I	Berechnet II	III	IV	V	VI	Nächstes Hydrat VII	VIII
Proz. H^2SO^4	Mech.	Phys.	Chem.	Summe	Beob.	Ber. Proz.	Gef. Proz.
0·068	0·0209	0	0·0110	0·0347[1]	0·0354	0·37	0·36
0·362	0.1114	0·0004	0·0248	0·1508[1]	0·1582	1·43	1·06
1·06	0·3275	0·0014	0·0589	0·4314[1]	0·4272	3·54	4·02
4·02	1·285	0·071	0·077	1·582[1]	1·59	8·40	8·54
8·59	2·879	0·388	0·189	3·815[1]	3·80	18·17	18·49
18·49	6·96	3·23	1·59	11·78	11·83	29·7	29·5
29·53	12·85	18·82	3·50	34·17	34·00	37·5	37·7

[1]) Die wirklichen Summen sind um 10·4 Prozent ihres Wertes vergrössert worden, um die in diesen fünf Fällen angeführten Werte zu ergeben, aus Gründen, welche anderswo mitgeteilt werden sollen. Einige Zahlen der Tabelle mögen kleinen Korrektionen unterworfen sein, da sie bei Abwesenheit der Originalrechnungen angegeben worden sind.

In den Kolumnen II, III und IV habe ich die Depressionen, entsprechend den drei obenerwähnten Ursachen, im Falle gewisser Lösungen gegeben; Kolumne V enthält ihre Summe, und man wird bemerken, welcher kleine Anteil dieser totalen Erniedrigung rein chemischen Ursachen zugeschrieben werden kann. Bei den meisten Lösungen überschreitet er nicht 10 Prozent des Ganzen, und bei verdünnten Lösungen, wie sie meist bei Gefrierpunktsbestimmungen benutzt werden — etwa 5 Prozent — ist sein Betrag erheblich kleiner, als 0·1; und dies im Falle der Schwefelsäure, wo die Bildungswärme der höheren Hydrate grösser ist, als bei anderen bekannten Stoffen.

Daher wird der Grund offenbar, weshalb die Abweichungen von der Konstanz so klein sind, dass sie bisher der Entdeckung entgangen sind, und der Grund, weshalb die Lösungen sich meist so verhalten, als wenn ihre chemische Natur nicht existierte; die nahe Annäherung an die Konstanz und Regelmässigkeit aber ist, anstatt die Richtigkeit der physikalischen Theorie zu beweisen und der chemischen Theorie den Todesstoss zu geben, thatsächlich einer der stärksten Gründe zu gunsten der letzteren. Wenn die Hydrattheorie richtig ist, so muss der Einfluss der Hydrate oft unmerklich sein.

Es ist aber nicht nur eine allgemeine Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Grösse der Abweichungen, welche die Hydrattheorie zu liefern vermag, sondern eine so scharfe Übereinstimmung, dass der genaue Wert der Abweichung an jedem Punkt berechnet werden kann. In Spalte VI der Tabelle 2 sind die beobachteten Gefrierpunkte der Lösungen gegeben, und diese zeigen einen mittleren Unterschied von nur 0·004° für die drei verdünnteren Lösungen, und 0·06° für die vier stärkeren Lösungen gegen die berechneten (Kol. V). Die beiden letzten Kolumnen zeigen die Übereinstimmung in einer anderen Weise; wir können aus den beobachteten Gefrierpunkten die Zusammensetzung der Hydrate berechnen, welche in der Lösung existieren müssen (Kol. VII), und diese ergeben sich in so vollständiger Übereinstimmung mit denen, die durch die Untersuchung der Kurven für die verschiedenen Eigenschaften der Lösungen gefunden worden sind (Kol. VIII), dass der grösste Unterschied zwischen beiden nur 0·48 Prozent der vorhandenen Säure ist.

Wenn wir durch einfache, auf eine Reihe von Bestimmungen begründete Rechnung beweisen, dass die Hydrate in der Lösung dieselben sein müssen, welche ganz abweichende Versuche uns haben annehmen lassen, so sind wir, wie ich meine, zu einem nahezu so absoluten Beweis gelangt, wie einer nur zu denken ist; und wenn es mir gelungen

ist zu zeigen, dass dieser Beweis angenommen werden kann, ohne irgendwie die Thatsachen zu verwerfen, auf welche die Vertreter der Theorie des osmotischen Druckes sich stützen — annähernde Konstanz, annähernde Regelmässigkeit und annähernde Ähnlichkeit zwischen gelösten und gasförmigen Stoffen — so fühle ich, dass ich eine viel bessere Arbeit gethan habe, als die blosse Aufstellung der Hydrattheorie, indem ich auf einen möglichen modus vivendi für beide Theorieen fast in ihrem ganzen Umfange hingewiesen habe, und indem ich die Trennungswand zwischen Chemikern und Physikern abzubrechen geholfen habe, welche schnell in Staub zerfällt.

Dr. Gladstone macht eine Mitteilung über „Die molekulare Refraktion gelöster Stoffe", in welcher er die fünf im Jahre 1869 mitgeteilten Gründe für die Annahme, „dass die spezifische refraktive Energie einer Lösung das Mittel der spezifischen refraktiven Energieen des Lösungsmittels und des Stoffes selbst ist", einer neuen Betrachtung unterzieht. Indem er den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse schildert, teilt er einige Thatsachen mit, welche eine Bedeutung für die diskutierten Anschauungen haben.

Wenn zunächst angenommen werden kann, dass ein fester Stoff, wenn er gelöst ist, sein früheres Refraktionsvermögen beibehält, so ist die Regel nicht ohne Ausnahmen. So stimmen die Versuche des Redners und die von Dr. Bedson über Steinsalz dahin überein, dass sie 14·6 als die Molekularrefraktion R von Chlornatrium für die Sonnenlinie A geben, wo R der Wert von $\frac{\mu-1}{d}$ multipliziert mit dem Molekulargewicht ist. Die Molekularrefraktion für denselben Strahl beträgt aber, aus wässeriger Lösung berechnet, 15·3 und zeigt, dass das Wasser merklich das Refraktionsvermögen erhöht hat. Und dies ist kein vereinzeltes Beispiel, weil die Versuche von Topsöe und Christiansen an Krystallen von Brom- und Jodkalium für die Linie D die Molekularrefraktion Rg gleich 24·85, resp. 36·29 ergeben, während die Lösungen 25·7 und 36·9 zeigen. Thatsächlich ist bekannt, dass die Chloride, Bromide und Jodide im allgemeinen beim Auflösen in Wasser eine höhere Refraktion und Dispersion zeigen, als sich durch Addition der allgemein angenommenen Werte für das Metall und das Halogen ergeben, und diese Zunahme ist für jede Reihe von Salzen gleich.

Ebenso ist bekannt, dass beim Vermischen gewisser flüssiger Stoffe, wie Essigsäure mit Wasser, eine kleine Veränderung der Molekularrefraktion eintritt.

Zweitens ändert sich die Molekularrefraktion eines Stoffes in Lösung nicht mit der Menge des Lösungsmittels. Im Falle des Wassers existieren aber einige deutliche Ausnahmen. Bei den Wasserstoffsäuren nehmen die Werte bis zu einem gewissen Masse mit der Verdünnung zu, worauf sie konstant werden. Salpetersäure und Schwefelsäure sind gleichfalls Ausnahmen. Es ist offenbar, dass die hier erwähnten Unterschiede nicht davon abhängen, ob diese binären Verbindungen Elektrolyte sind, oder nicht.

Drittens sind ziemlich viele Nachweise vorhanden, dass die Molekularrefraktion eines Stoffes dieselbe ist, ob sie aus seiner Lösung in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln, welche nicht chemisch auf ihn wirken, abgeleitet ist. Dieselbe Regel findet in einigen Fällen auf wässerige Lösungen Anwendung; so wurde die Molekularrefraktion von Ammoniak in Alkohol oder verschiedenen Wassermengen gleich 8·96 gefunden. Der aus Dulongs Beobachtungen abgeleitete Wert für gasförmiges Ammoniak ist 8·60.

Eine bemerkenswerte Ausnahme ist Chlorwasserstoffsäure. Schon sehr früh in der Geschichte der Refraktionsäquivalente wurde bemerkt, dass diese Säure in wässeriger Lösung einen viel grösseren Wert gab, als das Gas selbst, oder als man ihn durch Addition der aus anderen Quellen abgeleiteten Werte von Chlor und Wasserstoff in Verbindungen erhält. Dr. Perkin fand einen ähnlichen grossen Zuwachs der magnetischen Drehung bei einer wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff; als er aber das Gas in Isoamyloxyd löste und die Lösung untersuchte, fand er die Drehung der Polarisationsebene nur wenig grösser, als der theoretische Betrag. Der Redner hat deshalb die Refraktion dieser Lösung bestimmt, und gefunden, dass Chlorwasserstoff wesentlich den theoretischen Wert hat:

HCl, theoretischer Wert	11·2 oder 11·3
HCl in Wasser	ungefähr 14·4
HCl in Isoamyloxyd	11·36

Es würde nicht zulässig sein, die Zunahme der Refraktion der Chlorwasserstoffsäure als Beweis entweder einer Dissociation oder einer Hydratbildung zu benutzen. Denn da die Summe der Molekularrefraktionen von freiem Chlor und freiem Wasserstoff nach den Bestimmungen von Dulong und Mascart nur 10·3, also merklich weniger beträgt, als der theoretische Wert, statt mehr, wie nach der Dissociationshypothese zu erwarten wäre[1]), während andererseits der Summenwert des

[1]) Diese Zahlen wären einander näher, wenn die Rechnung mittelst der Formel von Lorenz $\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ statt der einfachen $\frac{\mu-1}{d}$ gemacht wären. Bei Flüssigkeiten ist es unwesentlich, welche Formel angewendet wird.

H^2O in anerkannten Hydraten (wie den krystallisierten Alaunen) derselbe zu sein scheint, wie der des reinen Wassers, nämlich 5·93.

Das allgemeine Ergebnis, das der Vortragende aus den gesammelten Beispielen zog, war, dass der alte Schluss im wesentlichen richtig ist; die molekulare Refraktion und Dispersion kann sicher aus Stoffen in Lösungen, wo das Lösungsmittel chemisch inaktiv ist, gezogen werden, dass aber im Falle des Wassers eine tiefgehende Änderung in der Konstitution der Wasserstoffsäuren, Haloidsalze und wahrscheinlich einiger anderer Verbindungen durch den Akt der Lösung stattfindet. Welcher Art diese Änderung ist, ergiebt sich nicht aus der optischen Analyse.

Dr. James Walker las die folgende Übersetzung einer Mitteilung von Dr. Arrhenius:

„Im Journ. Chem. Soc. 1890, 355 schreibt Herr Pickering: „Es ist in der That überraschend, dass van't Hoff, Arrhenius und andere nicht bemerkt haben sollten, dass jede bekannte Abweichung von der sogenannten normalen Depression, die durch die Zunahme des Gehaltes der Lösung hervorgebracht wird, genau in der entgegengesetzten Richtung zu der liegt, welche stattfinden müsste, wenn das Gesetz des osmotischen Druckes thatsächlich richtig wäre". Dass die Depression des Gefrierpunktes pro Gramm-Molekel bei steigender Konzentration abnehmen sollte, ist keine Folgerung (wie Herr Pickering anzunehmen scheint) aus dem Gesetz des osmotischen Druckes, und der entsprechende Satz für den analogen Fall stark komprimierter Gase ist als falsch durch die Untersuchungen von Regnault, Natterer u. a. erwiesen.

Daneben ist es nicht richtig, dass „jede bekannte Abweichung" in der entgegengesetzten Richtung von der liegt, die Herr Pickering erwartet. Aus Beckmanns vorzüglichen Bestimmungen (Ztschr. f. ph. Ch. **2**, 715) geht hervor, dass in der grossen Mehrzahl der Fälle die molekulare Depression mit steigender Konzentration abnimmt, wenn Benzol und Essigsäure die Lösungsmittel sind. Herr Pickering kann zahlreiche andere Beispiele in Eykmans Beobachtungen finden, und ich werde unten zeigen, dass gerade dasselbe bei den Lösungen der Schwefelsäure der Fall ist, welche der Gegenstand seiner eigenen Untersuchung waren.

Herr Pickering bemerkt beim Vergleich seiner „theoretischen" Werte für die Depression des Gefrierpunktes in verdünnten Schwefelsäurelösungen mit den beobachteten, dass die molekulare Depression selbst in diesem äussersten Gebiet zwischen 2·95° und 2·1° schwankt, anstatt konstant zu sein, wie sie es nach der Theorie des osmotischen Druckes sein müsste. Herr Pickering hat die Thatsache übersehen, dass Schwefelsäure ein Elektrolyt ist, und dass die Abwei-

chungen aus der Theorie der elektrolytischen Dissociation erklärt werden können. Zum Zwecke des Vergleichs mit den experimentellen Resultaten habe ich die Werte der Depression für solche verdünnte Lösungen berechnet, wie sie Herr Pickering untersucht hat. Bei der Rechnung habe ich den Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung von einem Gramm-Molekel eines Nichtelektrolyts in einem Liter gleich $-1{\cdot}90^0$ angenommen, entsprechend der Theorie von van't Hoff. Ich habe ferner die molekulare Leitfähigkeit von $^1/_2\, H^2SO^4$ bei unendlicher Verdünnung (μ_∞) gleich 356×10^{-7} Siemenseinheiten gesetzt (Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 196). Aus Kohlrauschs Zahlen finden wir den Grad der Dissociation:

a für	1	0·5	0·1	0·05	0·03	0·01	0·006	0·002 normale Lösungen
	0·511	0·533	0·585	0·658	0·707	0·802	0·844	0·910

Durch Interpolation finden wir a für andere Konzentrationen. Aus der prozentischen Zusammensetzung und dem spezifischen Gewicht (Pickering) habe ich die Zahl von Gramm-Äquivalenten im Liter der Lösung berechnet. Die untenstehende Tafel entspricht der auf S. 363 des Journ. Chem. Soc.

H^2SO^4 Proz.	Sp. Gew.	Gr. Äq.	$i = 1 + 2a$	Gefrierpunkt Beob.₁	Gefrierpunkt Beob.₂	Gefrierpunkt Ber.	Differenzen in 0.001⁰ Beob.₁-Ber.	Differenzen in 0.001⁰ Beob.₂-Ber.
3·993	1·0278	·8376	2·036	— 1·61	—	— 1·62	— 10	—
3·967	1·0274	·8324	2·036	1·58	—	1·61	— 30	—
3·492	1·0243	·7300	2·042	1·37	—	1·42	— 50	—
3·008	1·0210	·6267	2·051	1·19	—	1·22	— 30	—
2·806	1·0193	·5835	2·058	1·10	—	1·14	— 40	—
2·496	1·0174	·5182	2·064	·881	—	1·016	— 35	—
1·996	1·0140	·4130	2·082	·788	—	·817	— 29	—
1·785	1·0126	·3688	2·088	·705	·699	·731	— 26	— 32
1·596	1·0112	·3293	2·094	·633	·627	·655	— 22	— 28
1·398	1·0100	·2882	2·102	·558	·550	·575	— 17	— 25
1·212	1·0087	·2496	2·112	·484	·480	·501	— 17	— 21
1·024	1·0073	·2058	2·126	·417	·412	·416	+ 1	— 4
·8188	1·0059	·1681	2·136	·334	·332	·333	+ 1	— 1
·7138	1·0051	·1464	2·146	·297	·294	·298	— 1	— 4
·6145	1·0044	·1260	2·156	·255	·254	·258	— 3	— 4
·5146	1·0037	·1054	2·168	·219	·217	·217	+ 2	0
·4061	1·0029	·08312	2·210	·178	·177	·175	+ 3	+ 2
·3562	1·0025	·07288	2·236	·160	·155	·155	+ 5	0
·3063	1·0022	·06264	2·272	·138	·137	·135	+ 3	+ 2
·2594	1·0019	·05281	2·304	·115	·116	·116	— 1	0
·2056	1·0015	·04203	2·352	·095	·093	·094	+ 1	— 1
·1539	1·0011	·03144	2·406	·067	·072	·072	— 5	0
·1401	1·0010	·02861	2·422	·062	·067	·066	— 4	+ 1
·1012	1·0007	·02067	2·476	·052	·049	·049	3	0
·0771	1·0005	·01574	2·544	·038	·035	·038	+ 0	— 3
·0519	1·0003	·01060	2·594	·026	·028	·026	0	+ 2
·0264	1·0001	·00539	2·702	·016	·014	·014	+ 2	0
						Summe	+ 7	— 10

Unter Beob._1 stehen die korrigierten Versuchszahlen, die mit dem Thermometer 65108 gefunden worden sind, unter Beob._2 die Zahlen, welche für dieselben Konzentrationen aus der Reihe mit dem Thermometer 65561 interpoliert worden sind. Dieser Vergleich gewährt eine Andeutung über die Genauigkeit der Versuche.

Aus der Tafel geht unmittelbar hervor, dass die Versuche innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler (Beob._1 — Beob._2) mit den theoretischen Daten übereinstimmen, so lange die Konzentration unterhalb ein Prozent bleibt. Die Übereinstimmung ist in der That so ausserordentlich gut, dass sie mehr Vertrauen in die berechneten als in die beobachteten Werte zu setzen veranlasst. In stärkeren Lösungen (von 1 bis 4 Prozent) sind die gefundenen Depressionen kleiner als die theoretischen, im Widerspruch mit Herrn Pickerings Behauptung, dass stets das Gegenteil der Fall ist. Auf den letzteren Umstand können wir indessen noch nicht viel Gewicht legen, da die Theorie in dieser Richtung noch nicht hinreichend entwickelt ist, und da die Abweichungen sich hier äussersten Falles auf 3·6 Prozent belaufen. Statt, dass also diese Versuche von Pickering endgültig „alle existierenden physikalischen (sic!) Theorieen der Lösung“ und speziell die Theorie des osmotischen Druckes widerlegen, bieten sie den schlagendsten Beweis für die Anwendbarkeit der Theorie van't Hoffs und der Hypothese der elektrolytischen Dissociation auf verdünnte Lösungen, welche allein bisher von diesen Theorieen in Betracht gezogen wurden.“

Dr. Walker lenkte die Aufmerksamkeit auf die Thatsache, dass bei fast allen den in den Tabellen (Pickerings) aufgeführten Verbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff die elektrolytische Dissociation einen bedeutenden Einfluss hat, der völlig von Herrn Pickering vernachlässigt worden ist. Der Vergleich zwischen den beobachteten und den „theoretischen“ Werten ist daher demselben Einwand unterworfen, den Dr. Arrhenius im Falle der verdünnten Lösungen der Schwefelsäure erhoben hatte, und die in den Tabellen angegebenen grossen Unterschiede sind schon aus dieser Ursache illusorisch.

Professor Ramsay sagt, dass Herr Pickering sich mit der Annahme in einem Missverständnis befindet, dass angenommen würde, die Lösung eines Salzes, wie Chlornatrium mit Wasser, reagiert, um Natriumhydroxyd und Chlorwasserstoff zu bilden. Nicht eine Zersetzung solcher Art erfolge bei der Lösung, sondern eine in Natrium und Chlor als Jonen.

Derselbe wies auch darauf hin, dass es ganz wohl der Fall sein könne, dass komplexe Aggregate neben dissociierten Molekeln, deren

Jonen gegenwärtig sind, bestehen könnten. Im Falle der Lösungen von Schwefelsäure zum Beispiel sei es keineswegs unannehmbar, dass Aggregate aus mehreren Molekeln Schwefelsäure $(H^2SO^4)^2$ oder von Verbindungen aus Säure und Wasser, wie $H^2SO^4 . 2H^2O$ etc. neben den Jonen der dissociierten Schwefelsäure, $2H$ und SO^4, oder wahrscheinlicher H und HSO^4 bestehen könnten. Die abnormen Resultate, welche Herr Pickering bezüglich der Erstarrungspunkte der Schwefelsäure gefunden hat, könnten wohl einer solchen Ursache zugeschrieben werden.

Dr. Armstrong sagt nach der Bemerkung, dass bisher die physikalische Seite des in Diskussion stehenden Hauptproblems — der Konstitution der elektrolytisch leitenden Lösungen — allein behandelt worden sei, dass es in der zur Verfügung stehenden Zeit unmöglich sei, mehr als einen der Schlüsse zu betrachten, zu denen die Vertreter der Dissociationshypothese gelangt sind und welcher mit der Erfahrung des Chemikers nicht in Übereinstimmung stehe. Es war bisher gebräuchlich, die Neutralisation einer Säure durch ein Alkali als einen Fall des Austausches oder der doppelten Zersetzung zu betrachten, der beispielsweise durch eine Gleichung wie

$$KOH + HCl = KCl + HOH$$

dargestellt wird. Gegenwärtig aber, wo angenommen wird, dass Chlorwasserstoff, Kaliumhydroxyd und Chlorkalium in verdünnter wässeriger Lösung fast vollständiger Dissociation unterliegen, wird es nötig vorauszusetzen, dass die einzige neue Verbindung, welche in der Lösung gebildet wird, Wasser ist, und die Hauptwirkung, welche beim Vermischen der Lösungen von Kaliumhydroxyd und Chlorwasserstoff eintritt, folgerichtig durch die Gleichung

$$H + Cl + K + OH = K + Cl + H^2O$$

dargestellt wird.

Ein derartiger Schluss, so notwendig und logisch er unzweifelhaft vom Standpunkte des Dissociationisten ist, setzt die Annahme voraus, dass Chlorwasserstoff und Wasser Verbindungen von total verschiedener Ordnung seien; und diese beiden Wasserstoffverbindungen müssten so verschieden sein, dass die des Chlors einer fast vollständigen Zersetzung unterliegt, die des Sauerstoffs fast unverändert bleibt. Die Chemiker sind aber gewohnt zu lehren, dass Chlor und Sauerstoff vergleichbare Elemente seien, und die Thatsachen der Chemie scheinen den stärksten Beweis zu liefern, dass das Chlorid und das Oxyd des Wasserstoffs in jeder Beziehung vergleichbare Verbindungen sind. Auch giebt das Verhalten der beiden Verbindungen bei höherer Temperatur keinen Grund

zu einer solchen Annahme der Unbeständigkeit der einen und der Beständigkeit der anderen Verbindung.

Bezüglich einer Reihe von numerischen Übereinstimmungen zwischen Theorie und Erfahrung, auf welche sich die Dissociationisten stützen, bemerkt der Redner, dass diese nach seiner Meinung keinen Beweis für die Richtigkeit der Theorie liefern. Die Beziehung zwischen chemischer Aktivität und elektrischem Widerstand, welche von Arrhenius, Ostwald und anderen aufgestellt worden ist, war unzweifelhaft von höchster Bedeutung, aber der erfolgreiche Gebrauch, welchen diese von den ihnen zu Gebote stehenden Daten gemacht haben, scheint ihm von der Thatsache abzuhängen, dass sie durch Beobachtungen des elektrischen Widerstandes in den Stand gesetzt waren, die Elektrolyte in der Ordnung ihrer physikalischen wie chemischen Wirksamkeit zu klassifizieren, und dass sie darnach in der Lage waren, die Korrektion anzuwenden, welche erforderlich ist, um die höhere Aktivität solcher Verbindungen im Vergleich mit den Dialectricis, d. h. mit den Verbindungen, welche den sogenannten normalen Effekt beispielsweise bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirken, in Rechnung zu ziehen.

Professor Fitzgerald sagt: — Es ist wichtig zwischen dem zu unterscheiden, was durch Versuche gegeben ist, und was nicht: z. B. sind osmotischer Druck, Änderung des Gefrier- und Siedepunkts keineswegs unabhängig voneinander, denn wir können eines vom andern durch Anwendung bekannter Prinzipien ableiten. Doch scheint eine sehr wichtige Beziehung, welche nicht aus bekannten Prinzipien abgeleitet werden kann, zwischen der Leitfähigkeit, der Abweichung des osmotischen Druckes von seinen aus den Molekulargewichten abgeleiteten Werten und der chemischen Wirksamkeit eines Stoffes in gewissen Beziehungen zu bestehen. Die Qualität, von der diese Eigenschaften abhängen, ist, wie ich denke, sicherlich dieselbe Qualität in jedem Falle, ihre Existenz und Wichtigkeit sind durch die Arbeiten unserer berühmten Gäste und ihrer Mitarbeiter ans Licht gebracht worden, und diese Entdeckung ist eine der wertvollsten Beiträge zur physikalischen Chemie in neueren Jahren gewesen. Unsere Gäste nennen diese Qualität das „Dissociationsverhältnis“. Professor Armstrong will es lieber „Mass der Affinität“ nennen. Ich neige mich zu der Erklärung, dass der Ausdruck „Dissociation“ nicht glücklich gewählt ist, und dass „Affinität“ thatsächlich sehr wenig erklärt, und dass es besser wäre, sie mit einem neuen Namen zu bezeichnen, dessen volle Bedeutung festzustellen weiterer Untersuchung zu überlassen ist, und möchte sie das „Mass der Jonisation“ nennen.

Zunächst zu dem Ausdruck „Dissociation“. In allen anderen Fällen von Dissociation, z. B. in einem elektrischen Flammenbogen, sind die Elemente insofern frei voneinander, als sie unabhängig voneinander diffundieren. Der Ausdruck „Dissociation“ ist unzweifelhaft unbestimmt, doch ist es Zeit, dass er eine klare Bedeutung erhält. Ich würde sicherlich den Gebrauch des Ausdruckes auf solche Fälle beschränken, wo keinerlei Band vorhanden ist, welches die Elemente so weit fesselt, um ihre unabhängige Diffusion zu verhindern. So lange irgend ein Band vorhanden ist, welches die Elemente der Molekeln zusammenhält und wesentlich eines derselben verhindert fortzugehen, ohne dass die andern folgen, würde ich nicht einverstanden sein, die Elemente als voneinander dissociiert zu bezeichnen. Daher mein Einwand gegen die Anwendung des Ausdruckes Dissociation auf die Jonen in einem Elektrolyt. Alle stimmen überein, dass eines nicht entweichen oder diffundieren kann, ohne dass die andern folgen; es mag dies auf elektrische Kräfte zwischen ihnen oder auf andere Ursachen zurückzuführen sein; in jedem Falle würde ich mich weigern, sie dissociiert zu nennen. Die Möglichkeit unabhängiger Diffusion sehe ich als einen Prüfstein der Dissociation an. Ich möchte deshalb beide Seiten auffordern, einen neutralen Ausdruck, wie „*Jonisation*“ zu wählen, um den Zustand der Jonen in den Elektrolyten zu bezeichnen. Nun zu den Beweisen, dass die Jonen in der Flüssigkeit absolut unabhängig beweglich seien, und die entsprechende Annahme, dass sie frei wie Gasmolekeln seien, indem sie durch die Molekeln des Lösungsmittels voneinander entfernt gehalten würden. Dies scheint mir eine sehr irreführende Art zu sein, von dem Zustande zu sprechen. Erstens ist es anerkannt, dass verschiedene Lösungsmittel verschiedene Kraft haben, einen gegebenen Stoff zu jonisieren, was entscheidend beweist, dass die Funktion des Lösungsmittels nicht als nur den Jonen Raum zur Trennung gebend beschrieben werden kann. Und diejenigen, welche so sprechen, erkennen an, dass es nur eine Analogie oder eine façon de parler ist. Es scheint aber eine sehr irreführende Analogie zu sein, welche die thatsächlich aktive Rolle, welche das Lösungsmittel spielt, bei Seite lässt und ihm nur eine passive Rolle zuschreibt. Das Argument *van't Hoffs*, dass der osmotische Druck in sehr verdünnter Lösung nur vom kinetischen Druck abhängt und nicht von den Kräften zwischen den Molekeln, scheint gegen den Schluss zu sprechen, dass diese Kräfte notwendig klein sein müssen, und scheint zu zeigen, dass, *welche Kräfte auch* zwischen den Jonen bestehen, diese den richtigen Betrag des osmotischen Druckes hervorbringen werden, wenn sie nur so weit unabhängig voneinander sind, dass jedes Jon

sein Bombardement unabhängig von dem andern ausführen kann. Und dies erfordert nur, dass der Raum, innerhalb desselben sie bombardieren, klein sei im Vergleich mit dem Raum, innerhalb dessen die Kräfte zwischen den Elementen veränderlich sind (small compared with the space rate of the variation of the forec between the elements), und da sich dies durchaus mit der Annahme reichlicher Beziehungen zwischen den Elementen verträgt, so folgt, dass die Gesetze des osmotischen Druckes nicht im mindesten dagegen streiten, dass zwischen den Elementen Bänder vorhanden sind. Das ganze Argument ist übrigens, wie ich glaube, hinfällig, insofern es eine besondere Theorie bezüglich der Wirkung zwischen der semipermeablen Membran und der Flüssigkeit annimmt. Es würde aus dieser Theorie folgen, dass eine Salzmolekel in ihrer Nachbarschaft niemals osmotischen Druck durch irgend welche Anziehungskräfte zwischen ihr und dem Lösungsmittel hervorbringen könnte. Wenden wir dies nun in einem grösseren Massstabe auf einen Ozean an, der 1000 Meilen tief einen Weltkörper umgiebt, und einer Membran darin, durch welche das Wasser treten kann, aber nicht die Weltkörper, weil, sagen wir, die Löcher nur eine Quadratmeile weit wären, so sehen wir alsbald, dass, wenn die Membran aus einem Material besteht, das leichter als Wasser ist, d. h. von dem Weltkörper weniger angezogen würde, als Wasser, sie die Tendenz haben würde, mit grosser Kraft zu bersten, d. h. von dem Weltkörper sich fortbegeben würde, weil der Druck im Wasser in der Nähe desselben viel grösser ist, als entfernt von ihm. Dies zeigt, wo van't Hoffs Argument fehlerhaft ist. Er hat den Unterschied des Druckes im Lösungsmittel in der Nähe des Salzes und fern von demselben vernachlässigt, oder er hat wenigstens angenommen, dass dieser Unterschied keine Wirkung auf seine semipermeable Membran haben kann, weil die Membran für das Lösungsmittel durchlässig ist. Es ist aber ganz augenscheinlich, dass Wasser auch sehr stark auf eine Membran drücken kann, welche dafür durchlässig ist, wie das durch das eben erwähnte Beispiel klar gelegt ist. In Anbetracht der komplexen Natur der Erscheinung ist es viel zu früh, anzunehmen, dass der von van't Hoff angenommene Stand der Sache der Wirklichkeit überhaupt ähnlich ist. Ich würde viel eher in der Richtung nach einer Erklärung ausschauen, welche ich in dem diesjährigen Bericht des Electrolysis-Committe angedeutet habe. Die Darlegung an dieser Stelle sucht zu zeigen, dass die Abstände zwischen den Molekeln sich so anordnen werden, dass die von den verschiedenen Arten der Molekeln herrührenden Kräfte unabhängig von deren Art und nur abhängig von ihrer Zahl werden, und

dies würde zu denselben Gesetzen des osmotischen Druckes führen. Es scheint mir viel eher, dass ein Zustand, wie ich ihn in der Nähe des Weltkörpers angenommen habe, der einzige in einer Flüssigkeit existierende ist.

Was das auf die Gesetze der Elektrolyse gestützte Argument für die unabhängige Beweglichkeit der Jonen anlangt, so glaube ich, dass gerade wie im Falle des osmotischen Druckes dies eine gewisse Art von unabhängiger Beweglichkeit erfordert, aber wie in jenem Falle sehe ich nicht ein, dass nicht der erforderliche Betrag von Unabhängigkeit erlangt werden kann, ohne eine vollständige Unabhängigkeit vorauszusetzen. Es scheint ausser Zweifel, dass Leitfähigkeit und doppelte Zersetzung wesentlich mit derselben Qualität in der Lösung verbunden sind, welche ich Jonisation zu nennen vorgeschlagen habe. Nun erfordern Williamsons Hypothese über die Natur der doppelten Zersetzung und Clausius' über die Natur der elektrolytischen Leitung nur, dass die Jonen insofern frei sind, um häufig ihre Partner zu wechseln; keine der Hypothesen verlangt, dass sie während einer endlichen Zeit ohne Partner sind, was ich als eine wesentliche Bedingung für den richtigen Gebrauch des Ausdruckes dissociierte Jonen ansehe. Wenn während der Zeit die Jonen gepaart sind, so können sie sich unabhängig innerhalb der kleinen Spalten bewegen, welche sie zur Bewegung innerhalb der Molekeln des Lösungsmittels haben — und es sei bemerkt, dass dies dieselbe Bedingung für den Überschuss des osmotischen Druckes ist, d. h. ihre Räume sind klein im Vergleich mit der Änderung der Kraft zwischen den Jonen — alsdann scheint eine völlig ausreichende Unabhängigkeit für jede Theorie der Elektrolyse gegeben zu sein, wenn stets, falls zwei Molekeln sich in derselben Spalte treffen, eine genügende Unabhängigkeit für einen Austausch der Partner vorhanden wäre, wie es auch ist. Es werden so diese beiden Erscheinungen aus derselben Hypothese erklärt, und dies ohne die Annahme, dass die Jonisation eine wahre Dissociation ist. Ich habe schon dargelegt, dass selbst diejenigen, welche am energischsten auf der Dissociationshypothese bestehen, sich gegen die Annahme verwahren, dass die Dissociation eine thatsächlich vollständige Unabhängigkeit der Jonen voneinander ist. Aus allen diesen Gründen würde ich also gegen den Gebrauch des Wortes Dissociation in diesem Zusammenhange appellieren. Professor Ostwald sagt, dass so zwei Theorieen entstehen würden, welche zu demselben Ergebnis führen. Ich stelle dies in Abrede. Die beiden Theorieen sind im Wesen dieselbe. Es sind unzweifelhaft unnötige Annahmen bezüglich der Frage gemacht worden, wie weit eine absolute Unabhängigkeit der

Bewegung der Jonen durch die Versuche gefordert wird, und ich bekämpfe diese unnötige absolute Unabhängigkeit, aber in allen wesentlichen Beziehungen ist meine Theorie dieselbe, wie die andere. Diese unnötige absolute Unabhängigkeit ist zu dem Zwecke eingeführt worden, um das, was anerkanntermassen eine „Analogie“ ist, als etwas erscheinen zu lassen, was mehr als eine Analogie ist, um den Anschein der Wahrheit dem zu geben, was zu gleicher Zeit nur eine façon de parler genannt wird, um das, was als kompliziert bekannt ist, in unsachgemässer Art einfach zu machen.

Es mag lohnend sein, Professor Armstrongs Vermutungen zu folgen, dass die Art, wie doppelte Zersetzung durch ein Lösungsmittel erleichtert wird, die ist, dass beide Salze in Verbindung mit dem Lösungsmittel treten und eine grosse Molekel bilden. Dann wird durch einen Tautomerisationsvorgang.[1]), bei welchem die Elemente innerhalb der Molekel die Plätze wechseln, die doppelte Zersetzung bewirkt. Eine ähnliche aber regelmässige Anordnung unter elektrischen Kräften würde die Elektrolyse erklären. Dass eine Lösung eine wahre chemische Verbindung ist, scheint unzweifelhaft. Es findet eine Änderung der Natur der Stoffe statt, z. B. verwandelt sich festes Eis und Salz in Flüssigkeit, eine Umlagerung der Energie, Volumänderung, von welchen Vorgängen jeder bezeichnend für einen „chemischen“ Vorgang ist, und dass eine Lösung gesättigt werden kann, zeigt, dass eine Verbindung in festen Verhältnissen vorliegt, selbst wenn in Bezug auf die Existenz der Kryohydrate Zweifel bestehen mögen. Spricht man von Lösungsmitteln, als nur den Molekeln Raum gewährend, sich in Jonen zu teilen, so erscheint es, als würde die Rolle des Hamlet ausgelassen. Die Wirkung des Lösungsmittels ist, Jonisation zu verursachen; einige Lösungsmittel thun es und andere nicht, und es ist ziemlich hart, bei diesen überaus aktiven Lösungsmitteln die Aktivität nicht anzuerkennen, da sie doch eine der merkwürdigsten und thätigsten chemischen Wirkungen ist, die wir kennen.

Was die zur Dissociation, oder wie ich es lieber nennen würde, Jonisation erforderliche Energie anlangt, so stimme ich mit Professor Ostwald überein, dass jede erforderliche Menge durch die Annahme entweder einer Affinität des Elements für Elektrizität (eine Ausdrucksform, welche ich aus alsbald anzuführenden Gründen beanstande) oder durch die Annahme, dass der Jonenzustand eine allotrope Form des

---

[1]) Professor J. Emerson Reynolds teilt mir mit, dass solche Platzänderungen in komplexen Molekeln bekannt sind.

Atoms mit einer inneren Energie ist, die von der des verbundenen Elements verschieden ist. Der Grund, weshalb ich den Ausdruck Affinität des Atoms für Elektrizität beanstande, ist der, dass alles, was wir von der Elektrizität wissen, zu zeigen scheint, dass, wenn irgend ein Stoff positive Elektrizität anzieht, er negative abstösst, und dass in diesem Falle das Atom und seine elektrische Ladung durch elektrische Kräfte nicht beeinflusst würde, wie doch zur Erklärung der Elektrolyse erforderlich ist. Mir gefällt die Idee einer allotropen Form des Atoms nicht, und ich denke, die Thatsachen der Lösung etc. können alle durch chemische Verbindung zwischen dem Salz und dem Lösungsmittel, wie ich das beschrieben habe, ohne diese Annahme erklärt werden. Ein grosses Gewicht ist auf die Erklärung der Gleichheit der Neutralisationswärmen jonisierter Stoffe durch die Annahme der Dissociation gelegt worden. Die Erklärung setzt nur die Schwierigkeit einen Schritt weiter zurück. Wie geschieht es, dass die Jonisations- oder Dissociationswärme so oft nahezu aufgewogen werden durch den Allotropismus des Jonenzustandes? Durch solche Schlüsse erklären wir nur das Dunkle durch etwas Dunkleres. Es ist ganz offenbar, dass ein doppelter Austausch nicht kontinuierlich zwischen den Molekeln platzgreifen kann, wenn nicht die Verbindungswärmen dieselben sind, und daher wird das, was das eine erklärt, auch das andere erklären. Ich würde eher eine Erklärung für beide in der Richtung suchen, auf die ich schon hingedeutet habe, nämlich in der Abhängigkeit der Kräfte zwischen den Molekeln von ihrer gegenseitigen Entfernung, und wie diese und ihre innere Energie durch die Bedingung des Temperaturgleichgewichts verbunden sind. Die Frage ist offenbar im höchsten Grade verwickelt, da für ihre vollständige Diskussion die Theorie des Temperaturgleichgewichts in Frage kommt, und inzwischen ist es irreführend, anzunehmen, dass ein thatsächlich höchst dunkler Gegenstand einfach ist, indem man von anerkannten Analogieen spricht, als wenn sie thatsächlich etwas erklärten.

Es mag bezüglich der Zwischenräume, in denen sich die Molekeln bewegen, von Interesse sein, zu bemerken, dass eine sehr rohe Schätzung ihrer Grösse unter der vorläufigen Hypothese gemacht werden kann, dass jedes Jon durch eine elektrische Kraft in seiner Nähe bewegt wird, welche auf seine Jonenladung wirkt, indem man berechnet, wie lange es dauert, bis es seine Jonengeschwindigkeit annimmt. Nimmt man an, dass das Jon sich wie ein Körper in einer zähen Flüssigkeit bewegt, muss die zur Annahme der Geschwindigkeit erforderliche Zeit ein sehr kleiner Teil der Zeit sein, während welcher der Strom auf dasselbe

wirkt, und für welche es dem Ohmschen Gesetz gehorcht, denn damit dieses gilt, muss die Geschwindigkeit unabhängig von der Zeit sein, während welcher der Strom wirkt. Nach einigen rohen Schätzungen der in Betracht kommenden Grössen scheint es, dass die Zeit zur Annahme der Jonengeschwindigkeit um 10^{-15} Sec. herum liegt, und dass die Strecke, in der sie sie erlangt, etwa 10^{-20} cm. ist. Dies lässt die Entfernungen des intramolekularen Bombardements sehr klein erscheinen und zeigt, dass wir Ausnahmen vom Ohmschen Gesetz für Elektrolyte aus diesem Grunde kaum zu erwarten haben, bevor die Geschwindigkeit des Stromwechsels mit der des Lichtes vergleichbar ist. Natürlich kann das wirkliche Drängen eines Atoms durch die Molekeln schwerlich angemessen durch eine so rohe Hypothese, wie die, dass es einem Körper ähnlich ist, der sich in einer zähen Flüssigkeit bewegt, dargestellt werden; doch kann eine Rechnung wie die obige von Nutzen sein, um uns die Art der Grössen zu zeigen, mit denen wir zu thun haben. —

Professor Oliver Lodge sagte, dass er sich während der letzten paar Jahre mit diesen Gegenständen nicht eingehender beschäftigt habe, und daher nur einige wenige Bemerkungen, hauptsächlich mit Bezug auf seine früher ausgesprochenen Ansichten machen würde.

Er hat stets versucht, zwischen den Anschauungen äusserster Dissociation einerseits und denen, welche ein elektrolytisches Auseinanderreissen der Molekeln erfordern, zu vermitteln. Eine aussöhnende Thatsache ist die chemisch bewiesene Thatsache doppelter Zersetzung, wenn zwei Stoffe gemischt werden; dies scheint ihm klar festzustellen, dass die Molekeln gewohnt sind, ihre Molekeln auszutauschen. Nun besteht im Moment des Austausches ein Augenblick der Freiheit, ein Augenblick potentieller Dissociation, und diesen hat er als die Gelegenheit angesehen, welche die elektrische Kraft braucht, um eine kleine Abweichung zu bewirken, welche auf die Dauer zur Bildung der Atomprozession in entgegengesetzter Richtung ausreicht.

Nun ist aber, worauf Fitzgerald irgendwo hingewiesen hat, ein unendlich kleiner Augenblick nicht ausreichend, um eine endliche Wirkung zu ergeben, ausser die wirkenden Kräfte sind enorm, was sie inmitten der Flüssigkeit sicherlich nicht sind. Dies ist sicherlich eine Schwierigkeit, denn sind die Atome während einer gehörigen Zeit frei, so kommen wir auf einmal in die wirkliche Dissociation, wie sie von Clausius postuliert wurde. Man wird daher wieder darauf zurückkommen, dass aus grossen Molekularcomplexen einzelne Atomvagabunden auswandern, um die erforderliche Pseudofreiheit oder potentielle Disso-

ciation zu erhalten, was alles ist, was das Ohmsche Gesetz und die elektrolytischen Thatsachen verlangen, wenn man die Annahme jenes Zustandes äusserster Dissociation vermeiden will, welche physikalisch so befriedigend und chemisch so abschreckend ist.

In dieser Beziehung scheint ihm indessen, dass kein logisches Argument, welches die letztere Anschauung beweist, angeführt worden ist. Die Thatsache, dass Lösungen in vieler Hinsicht, wie z. B. bezüglich des osmotischen Druckes, den Gasgesetzen gehorchen, ist von hohem Interesse; doch hieraus zu schliessen, dass daher ihre Atome sich in demselben Zustande unabhängiger Freiheit befinden müssen, wie die Atome der Gase, heisst einen Fehler begehen, welchen die Logiker „die unerlaubte Ausdehnung des major“ nennen.

Ferner ist nicht ganz klar, warum (in Herrn Pickerings Abhandlung zum Beispiel) als Gegensatz der Hydrattheorie die Dissociationstheorie angesehen wird. Freie Molekeln in der Lösung scheinen eher als freie Atome der Gegensatz zu der Bildung bestimmter Hydrate zu sein.

Schliesslich hofft er, dass ihm ein Wort betreffs einer älteren Mitteilung von Prof. Ostwald bezüglich eines hypothetischen Experiments über die statische Ladung eines Elektrolyten gestattet sei, welche er vor einigen Jahren angegriffen hatte, und welches von Herrn Pickering als äquivalent einem perpetuum mobile angeführt wurde. Er wünscht sich vollständig von Herrn Pickerings Stellung zu dieser Frage zu dissociieren und zu erklären, wozu er bisher keine gute Gelegenheit gehabt hat, dass die von ihm veröffentlichten feindseligen Bemerkungen zuerst in der Idee gemacht waren, dass das Experiment als ein Experiment mitgeteilt worden sei, und alsdann von dem Gesichtspunkte aus, dass es nicht sehr sicher ist, hypothetische Experimente als Waffen in der Kontroverse zu benutzen. Die von Professor Ostwald vertretene Anschauung, dass ein positiv geladener Elektrolyt seine Ladung dadurch besitzt, dass seine Wasserstoffatome nach auswärts schauen, und dass bei negativer Ladung seine Sauerstoffatome auswärts schauen, ist eine äusserst wahrscheinliche und lehrreiche Art, die Sache anzusehn. Aber ein Experiment, welches die Wahrheit dieser Anschauung erweist, hat nicht notwendig Bedeutung für die Dissociations-Kontroverse; mit anderen Worten, der von Professor Ostwald vorgeschlagene Versuch würde kein experimentum crucis sein, auch wenn es ausgeführt werden könnte. Die erkannten Gesetze der Elektrizität gestatten uns bereits mit ebensoviel Klarheit zu sagen, was geschehen wird, wenn der kleine Strom der verschobenen elektrischen Ladung durch eine Flüssigkeit geleitet wird,

wie wir sagen können, was geschieht, wenn eine Batterie auf sie wirkt. Es ist thatsächlich kein Unterschied zwischen diesen beiden Fällen vorhanden, ausgenommen die Ab- oder Anwesenheit von Elektroden; denn, wie Professor Fitzgerald gesagt hat, die hinausschauenden Atome sind in jedem Falle vorhanden, nur schauen sie in einem Falle die Elektroden, im anderen die Luft an.

Professor Ostwald liest die folgende Mitteilung: Über das elektrische Verhalten halbdurchlässiger Scheidewände[1]).

Bezüglich der Diskussion sagt Professor Ostwald: — Professor Fitzgerald hat gefragt, warum die Jonen, wenn sie frei sind, sich nicht durch Diffusion trennen. Die Antwort ist, dass sie es thun. Haben wir eine Lösung von *HCl* zum Beispiel, welche zu einem grossen Teile aus *H* und *Cl*-Jonen besteht, in Berührung mit reinem Wasser, so wandern die *H*-Jonen, welche eine viel grössere Geschwindigkeit besitzen, voran in das Wasser. Hierdurch findet aber eine Scheidung der Elektrizität statt, und da jedes Jon mit einer grossen Menge positiver, resp. negativer Elektrizität geladen ist, so verhindert die elektromotorische Kraft, welche infolge der anfänglichen Trennung entstanden ist, bald eine weitere Trennung. Daher muss das Wasser ein positives Potential gegen eine Lösung von Chlorwasserstoff annehmen, und im allgemeinen muss Wasser gegen jeden Elektrolyt das Potential des geschwinderen Jons annehmen.

Diese Betrachtungen, welche zu einer vollständigen Theorie der Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyten führen, wurden zuerst von W. Nernst (diese Zeitschrift **2**, 613 und **4**, 129) entwickelt, welcher sie durch verschiedenartige Versuche bestätigt hat; und später von M. Plank (Wied. Ann. **40**, 561). Soviel ich weiss, hat bisher keine Theorie der Flüssigkeitsketten existiert, und die Möglichkeit, eine solche in Übereinstimmung mit dem Experiment aus den zuerst von Arrhenius aufgestellten Prinzipien zu entwickeln, ist ein schwerwiegender Beweis zu gunsten derselben.

Zweitens sucht Professor Fitzgerald die Quelle der zur Trennung z. B. von *Cl* und *H* beim Auflösen von Chlorwasserstoff in Wasser erforderlichen Energie. Diese Frage ist in Übereinstimmung mit der weit verbreiteten Annahme, dass ein grosser Aufwand von Arbeit zu dieser Trennung erforderlich ist. Da bei der Bildung von *HCl* aus seinen Elementen eine grosse Wärmemenge entwickelt wird, scheint es

---

[1]) Den Lesern dieser Zeitschrift aus Band 6, S. 71 bekannt, und deshalb hier fortgelassen.

offenbar, dass dieselbe Energiemenge den Elementen bei ihrer Trennung wieder zugeführt werden muss. Dies wäre völlig richtig, wenn gewöhnliches Chlor und gewöhnlicher Wasserstoff gebildet würden, die Jonen *H* und *Cl* aber, welche in wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoff existieren, sind keineswegs identisch mit den sogenannten freien Elementen. Um ein den Chemikern geläufiges Wort anzuwenden, können wir die Jonen allotrope Modifikationen dieser Elemente nennen, ähnlich dem gelben und roten Phosphor; dieselben enthalten Energiemengen, die sehr von denen verschieden sind, welche dieselben in ihrem gewöhnlichen Zustande als Wasserstoff- und Chlorgas enthalten. Es ist daher unmöglich, irgend etwas a priori über die Entwickelung oder Absorption von Energie zu sagen, welche mit dem Übergange von *HCl*-Gas in positiv geladene *H*-Jonen und negativ geladene *Cl*-Jonen verbunden ist; wir müssen die Erfahrung befragen, und diese lehrt uns, dass die Jonen gewöhnlich viel weniger Energie enthalten, als die Elemente im gewöhnlichen Zustande, und dass daher kein grosser Aufwand von Energie zur Umwandlung z. B. von *HCl* in freie Jonen *H* und *Cl* erforderlich ist.

Da die Elemente im Jonenzustande mit grossen Mengen von Elektrizität geladen sind, so kann die sehr verschiedene Tendenz der Elemente, den Jonenzustand anzunehmen, passend ihre verschiedene Verwandtschaft zur Elektrizität genannt werden. Dieser Ausdruck ist natürlich nur eine façon de parler, er giebt aber eine gute Anschauung von dem Verhalten der Elemente. Die Wirkung z. B. des Zinks auf eine Lösung von Kupfersulfatlösung, welche die Jonen *Cu* und SO^4 enthält, ist durch die grössere Tendenz des Zinks, Jonen zu bilden, bedingt; daher entreisst das Zink die zu seiner Existenz als Jon erforderliche Elektrizität den Kupferjonen und schlägt die letzteren unelektrisch, d. h. als gewöhnliches metallisches Kupfer nieder. Die SO^4-Jonen, welche mit dem Zink ebensowenig verbunden sind wie mit dem Kupfer, wirken nur in dem Sinne, dass sie mittelst ihrer negativen Ladungen die Existenz einer gleichen Zahl positiver Jonen von beliebiger Natur möglich machen.

Wenn ich mich nicht irre, ist Professor Fitzgerald gegenwärtig bereit, die Anschauungen von Arrhenius als mögliche anzuerkennen, aber er nimmt an, dass die durch diese Anschauungen erklärten Thatsachen auch durch andere Anschauungen erklärt werden können, von denen er einige Beispiele gegeben hat. Es ist natürlich unmöglich, dies in Abrede zu stellen. Da aber bis jetzt die Theorie von Arrhenius die Aufgabe allein gelöst hat, und die neue Theorie erst ihren Weg

zu machen hat, so scheint die erstere noch gewisse Vorzüge zu besitzen. Da sich die Theorie von Arrhenius mit einer grossen Anzahl Thatsachen in den mannigfaltigsten Zweigen der Physik und Chemie in Übereinstimmung erwiesen hat, so muss die neue Theorie notwendigerweise in allen diesen Fällen zu demselben Ergebnis führen, wie die von Arrhenius. Alsdann wird die wissenschaftliche Welt das merkwürdige Schauspiel zweier Theorieen haben, die, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, überall zu demselben Resultat führen. Die Wissenschaft wird ein doppeltes Hilfsmittel fernerer Untersuchungen in einigen ihrer schwierigsten Aufgaben besitzen: ein Zustand, den alle, welche ihre Kräfte solchen Forschungen widmen, nicht dringend genug herbeiwünschen können.

In Beantwortung der Bemerkung von Herrn Pickering, dass das von mir beschriebene Experiment mit der Influenz auf elektrolytische Lösungen die ersten Prinzipien der Wissenschaft, insbesondere das erste Gesetz der Thermodynamik verletze, will ich nur erinnern, dass bei der Ausführung des gewöhnlichen Vorlesungsversuches mit zwei metallischen Kugeln und einem geladenen Körper, wir aus der Kugel einen Funken und somit gleichfalls einen Energiebetrag erhalten können. Da bisher niemand diesen Versuch in Widerspruch mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie gefunden hat, so kann ich die Verteidigung meines Experiments all denjenigen Lehrenden überlassen, welche alljährlich diesen Versuch in ihren Vorlesungen ausführen.

Professor Lodge hat gefragt, ob das fragliche Experiment ausgeführt worden ist, und in welcher Weise. Die Beschreibung einer Reihe solcher Versuche ist in der Ztschr. f. ph. Ch. **3**, S. 120 mitgeteilt. Das leichteste Mittel, die Abscheidung von Jonen in Elektrolyten durch Influenz zu zeigen, ist, einen Glasbecher, der aussen mit Zinnfolie bekleidet ist, mit verdünnter Schwefelsäure zu füllen, die Aussenseite mit einer Quelle positiver Elektrizität zu verbinden, und in die Schwefelsäure eine zur Erde abgeleitete Kapillarelektrode, d. h. ein kurzes Lippmannsches Elektrometer zu tauchen. Die sehr kleinen Blasen des durch die elektrostatische Wirkung entwickelten Wasserstoffs können dann leicht an der Grenze zwischen Quecksilber und Schwefelsäure mittelst eines Mikroskops beobachtet werden.

Professor Armstrong hat erklärt, dass die Dissociationshypothese für Chemiker unannehmbar ist. Soviel ich weiss, besteht nirgend ein wirklicher Widerspruch zwischen chemischen Thatsachen und der Dissociationstheorie, der Theorie widerstreben nur alle durch die Zeit geheiligten Gefühle der Chemiker. Da Gefühle, obwohl sie sehr mäch-

tige Dinge sind, schliesslich mit Zeit und Gewohnheit sich ändern, so ist zu erwarten, dass sie auch in diesem Falle früher oder später andere werden. Die Zeit ist noch nicht sehr lange vergangen, wo die Annahme, dass im Dampfe des Chlorammoniums, Chlorwasserstoff und Ammoniak, „welche eine so grosse Verwandtschaft zu einander haben", neben einander unverbunden existieren sollten, ganz ebenso den Gefühlen der Chemiker widerstrebte. Gegenwärtig sind wir an diese Auffassung gewöhnt, und gleicherweise werden die Chemiker nach einem Jahre oder zweien ebenso ruhig von freien Jonen reden, wie sie jetzt von dem unverbundenen Gemenge aus Chlorwasserstoff und Ammoniak im Gaszustande reden.

Es sollte aber nicht vergessen werden, dass eine grosse Anzahl rein chemischer Thatsachen — in erster Linie die grosse Allgemeinheit und Regelmässigkeit der chemischen Reaktionen der Elektrolyte, wie sie z. B. in der analytischen Chemie benutzt werden, im Gegensatz zu der Veränderlichkeit und Unregelmässigkeit im Verhalten der Nichtelektrolyte, besonders der organischen Verbindungen — ihre erste Erklärung in der Theorie der elektrolytischen Dissociation gefunden haben. Der Einwand, dass, wenn die Jonen der Salze im freien Zustande existierten, kein Grund für das Gesetz der konstanten Proportionen für Säurejonen und Metalljonen bestehe, kann leicht widerlegt werden. Denn nach Faradays Gesetz sind alle chemisch äquivalenten Mengen beliebiger positiver oder negativer Jonen mit gleichen Mengen Elektrizität beladen; in einer elektrisch neutralen Lösung, wie alle gewöhnlichen Lösungen es sind, kann nur je eine gleiche Zahl von positiven und negativen Jonen existieren. Wir sehen daher das Gesetz von Faraday auf das engste mit dem von Richter über die chemischen Äquivalente verknüpft; gilt das eine, so muss auch das andere gelten und vice versa.

Professor Armstrong hat gefragt, warum Wasser nicht in Jonen zerfällt, während der dem Wasser ähnliche Chlorwasserstoff es thut. Hat Professor Armstrong denn vergessen, dass flüssiger Chlorwasserstoff ebenso wie reines Wasser ein Isolator für den elektrischen Strom ist, wie dies schon lange von Gore beobachtet worden ist, und von Bleekrode bestätigt wurde? Von Kohlrausch ist hervorgehoben, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine reine Flüssigkeit ein guter Elektrolyt ist. Die Theorie von Arrhenius ist auch in diesem Punkt die einzige, welche diese auffallende Thatsache erklärt; reine Flüssigkeiten leiten nicht, weil ihre Molekeln keinen Raum haben, sich in Jonen zu teilen.

Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass Wasser elektrolytisch leiten würde, wenn wir dafür ein passendes Lösungsmittel finden könnten. Eine Untersuchung in dieser Richtung würde von grossem Interesse, wenn auch nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten sein.

Bis zu einem gewissen, aber sehr kleinen Masse enthält Wasser überdies Jonen, nämlich H und OH. Dies ergiebt sich aus der hydrolytischen Wirkung des Wassers auf die Salze schwacher Säuren und Basen, indem die aus diesen Säuren oder Basen dissociierte Menge von H oder OH in solchen Fällen mit der Menge dieser Jonen im Wasser vergleichbar ist. Alsdann wirkt das Wasser wie eine sehr schwache Säure oder Basis, und die Wirkung folgt dem gewöhnlichen Gesetz der Massenwirkung, wie J. Walker dies gezeigt hat (Ztschr. f. ph. Ch. **4**, S. 319). —

Professor van't Hoff spricht seine Überzeugung aus, dass wir aus thermodynamischen wie aus kinetischen Gründen gezwungen sind in verdünnten Lösungen ein Gesetz anzunehmen, das dem von Avogadro entspricht und von diesem nur darin abweicht, dass es sich auf den osmotischen, statt den gewöhnlichen Druck bezieht. Er besteht auf der Notwendigkeit einer Dissociation im Falle des KCl als eine Konsequenz, welche man in dieser Richtung der Überlegung unmöglich vermeiden kann. Andererseits widerspricht eine gewöhnliche Trennung in freie Atome alle dem, was wir darüber wissen, wie etwa im Falle von Jod und Quecksilber. Dieser Einwand wird hinfällig, wenn wir eine Trennung in Jonen annehmen, welche durch ihre ungeheuren elektrischen Ladungen notwendig sehr verschieden von dem sind, was wir an freien Atomen erwarten würden, und daher rührt es, dass Arrhenius' „Theorie der elektrolytischen Dissociation" alsbald auf das günstigste von allen Anhängern der „Theorie des osmotischen Druckes" aufgenommen wurde. Seitdem sind dann beide durch die Thatsache, dass der nach letzterer angenommene dissociierte Anteil mit dem durch die erstere aus ganz abweichenden Gründen geforderten übereinstimmt, eng verbunden worden.

In Erwiderung der von Professor Fitzgerald erhobenen Einwände kann bezüglich der theoretischen Begründung des Gesetzes des osmotischen Druckes bemerkt werden, dass die Wirkung einer semipermeablen Wand teilweise durch den Stoss der gelösten Molekeln, teilweise durch die Verschiedenheit der auf sie wirkenden Kräfte, einerseits vom Lösungsmittel, und andererseits von der Lösung aus bedingt wird. Nun ist die Resultierende der Stösse direkt proportional der Konzentration, während die der Anziehung proportional dem Quadrat derselben ist; daher ver-

schwindet in sehr verdünnten Lösungen die zweite Wirkung im Verhältnis zur ersten. Indessen verweilte er bei diesen Anschauungen mehr um das fragliche Gesetz zu popularisieren, als zu beweisen. Wollen wir letzteres auf kinetischer Grundlage thun, so müssen wir alles in Betracht ziehen, Bewegung der Molekeln der beiden gemischten Stoffe, Wirkungen auf sich und aufeinander. Nun ist gerade dies vor kurzem durch van der Waals ausgeführt worden, und das Ergebnis ist eine sehr komplizierte Formel, welche sich indessen für verdünnte Lösungen in den Satz vereinfacht, „dass die gelösten Molekeln auf eine halbdurchflüssige Scheidewand mit genau denselben Kräften wirken, welche sie im Gaszustande einer gewöhnlichen Membran gegenüber zeigen würden.“ Somit stehen vom kinetischen Gesichtspunkte aus das Gesetz von Avogadro und das des „osmotischen Druckes“ auf demselben Grunde.

Herr Pickering begeht einen Grundirrtum, wenn er annimmt, dass die Theorie des osmotischen Druckes zu der Zahl 0·63 als derjenigen gelangt, mit welcher man das Molekulargewicht des Lösungsmittels zu multiplizieren hat, um die sogenannte „Depressionskonstante“ zu erhalten. Aus der fraglichen Theorie sind nie solche Schlüsse gezogen worden, sondern die abgeleitete Formel war $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$. Der Wert von 0·63 war empirisch von Raoult eingeführt. Dieser Unterschied hat Professor Eykman zu einer sehr ausgedehnten Arbeit veranlasst, deren Ergebnis so augenscheinlich war, dass Raoult in der Juli-Nummer der Annales de chimie et de physique offen den Wert $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ annimmt. Auf S. 359 sagt Raoult: „L'abaissement α du point de congélation produit par une molécule dissoute dans 100 molécules du dissolvant est, d'après M. van't Hoff, donné par l'expression $\alpha = 0{\cdot}02\,\frac{T^2}{L}$, dans laquelle T est la température absolue de congélation et L sa chaleur latente moléculaire de fusion.“ Hierzu fügt er S. 361 hinzu: „L'accord entre l'experience et la théorie est donc, sur tous les points, aussi complet, qu'on peut le désirer en pareille matière.“ Niemand verteidigt den Wert 0·63, und ein erheblicher Teil der Einwände Herrn Pickerings gegen ihn hat keinerlei Bedeutung für die Theorie des osmotischen Druckes selbst. —

Herr **W. N. Shaw** bemerkt, dass die Bedeutung des von den Physikern für Wasser, Alkohol und ähnliches gebrauchten Ausdruckes Lösungsmittel etwas sehr erweitert wird, wenn darunter auch $100\,H^2SO^4.H^2O$ und die anderen, ähnlich zusammengesetzten Lösungsmittel aus der Tabelle I in Herrn Pickerings Abhandlung verstanden sein sollen.

Ein gewöhnliches Lösungsmittel kann nicht wohl als „indifferent“ und „ohne jede Wirkung“ betrachtet werden, wenn beansprucht wird, dass das Lösungsmittel die Dissociation eines grossen Teils des gelösten Salzes verursachen soll. Die Wirkung ist in der That höchst bemerkenswert, und ist der wichtige Punkt, welcher jetzt Untersuchung und Erklärung verlangt. Diese Wirkung ist klar illustriert worden durch Herrn Coldridge (Phil. Mag. 1890, S. 383), welcher zu Cambridge versucht hatte die Umstände zu bestimmen, unter welchen Zinnchlorid in den dissociierten oder elektrolytischen Zustand gebracht werden kann. Die Verbindung ist interessant, da Wasser und Alkohol wohlbekannte und bemerkenswerte Wirkungen auf sie hervorbringen; auch kann sie leicht in reinem Zustande erhalten werden. Es ergiebt sich aus der angeführten Abhandlung, dass Zinnchlorid mit Chloroform gemischt werden kann, ohne Leitvermögen anzunehmen. Es absorbiert gleichfalls erhebliche Mengen von trockenem H^2S ohne chemische Wirkung und ohne ein Elektrolyt zu werden, während der Zusatz eines Tropfens Wasser oder Alkohol zu der nichtelektrolytischen Mischung alsbald zu chemischer Wirkung unter Bildung von Zinnsulfid Anlass giebt, wobei die Flüssigkeit gleichzeitig elektrolytisch wird.

Die Wirkung des Wassers oder Alkohols scheint offenbar in diesem Falle in irgend einer fundamentalen Weise von der des Schwefelwasserstoffs oder Chloroforms verschieden zu sein.

Herr Shaw lenkte ferner die Aufmerksamkeit auf das Diagramm Figur 1 in Herrn Pickerings Abhandlung, aus welchem, wenn er es richtig verstanden hat, hervorgeht, dass für sehr schwache Lösungen die „molekulare Depression“, welche durch gewisse Salze hervorgebracht wird, dieselbe ist für Lösungen, welche 0·08 Mol. auf 100 H^2O enthalten, wie für unendlich verdünnte Lösungen. —

Herr **Pickering** bemerkte, dass sehr bindende positive Gründe zu gunsten der Hydrattheorie beständen, und dass die Gegner in keiner Weise dieselben angegriffen hätten. Sollte es ihnen selbst gelingen, alle Einwände zu beseitigen, welche er gegen die physikalische Theorie erhoben hatte, so könnte diese doch nicht eher aufrecht erhalten werden, bis bewiesen ist, dass andere Theorieen entweder unhaltbar oder weniger befriedigend seien.

Die Gefrierpunkte der Schwefelsäurelösungen, welche von Arrhenius berechnet worden sind, zeigen sicherlich eine sehr schlagende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten; bevor aber ein grösseres Gewicht auf dies Argument gelegt werden kann, wird es nötig sein, sorgfältig die Einzelheiten der Rechnung zu prüfen, da erhebliche Quellen

von Zweifel und Schwierigkeit bezüglich der Anwendung der Leitfähigkeit sehr verdünnter Schwefelsäure bestehen; aber selbst wenn gegen die Rechnungen keine Einwände gemacht werden könnten, so muss erinnert werden, dass sich die Übereinstimmung nur bis auf einprozentige Lösungen oder Gefrierpunktserniedrigungen von 0·4° erstreckt, während nach den oben angeführten Werten seine Theorie eine gleich gute Übereinstimmung bis zu 30 Prozent oder 34° Depression aufweist, und nach den an anderem Orte gegebenen Werten mit gewissen Ausnahmen bis zu 94 Prozent aufsteigt. Es muss gleichfalls erinnert werden, dass sowohl nach der chemischen wie der physikalischen Theorie eine mathematische Beziehung zwischen den Gefrierpunkten, Leitfähigkeiten und allen anderen Eigenschaften der Lösungen bestehen muss. Die Gefrierpunktskurve zeigt Unregelmässigkeiten, während sie nach der physikalischen Theorie nicht existieren sollten.

Professor van't Hoff betonte, dass nach seiner Theorie die Gefrierpunkte durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst würden; dies beseitigt aber nicht den Einwand, dass die Natur und Menge des gelösten Stoffes (selbst wenn dieser ein Nichtelektrolyt ist), die Resultate beeinflusst. Professor van't Hoff hat missverstanden, was er über Raoults Konstante gesagt hat. Ihm (Herrn Pickering) war es wohl bekannt, dass diese Konstante und die aus der Theorie des osmotischen Druckes abgeleitete ganz verschieden sind.

Professor Ostwald hebt hervor, dass sein Versuch, einen geladenen Körper in die Nähe einer Lösung zu bringen, letztere zu teilen und den geladenen Körper zu entfernen, vollkommen analog einer ähnlichen Operation an einem metallischen Leiter statt an einer Lösung sei. Dies ist unzweifelhaft der Fall, aber in beiden Fällen findet ein Verbrauch von mechanischer Energie statt, da mehr Arbeit gethan werden muss, um den geladenen Körper von dem getrennten und nun geladenen Leiter zu entfernen, als erforderlich war, um ihn hinzubringen; Energie wurde verbraucht, und als Ergebnis finden wir einen Strom und einen gewissen Betrag von chemischer Zersetzung: wie kann dies beweisen, dass die Substanz von Anfang an zersetzt war? Alles, was es beweisen kann, scheint zu sein, dass ein durch elektrostatische Induktion hervorgebrachter elektrischer Strom qualitativ und quantitativ dasselbe Ergebnis hervorbringt, wie ein gewöhnlicher galvanischer Strom — eine Thatsache, welche lange vorher festgestellt war.

Erhebliches Gewicht ist auf die Konstanz der Neutralisationswärme als ein Argument zu gunsten der physikalischen Theorie gelegt wor-

den, doch muss daran erinnert werden, dass diese Konstanz eine gleich einfache Erklärung aus der Hydrattheorie erfahren hat. —

Zum Schluss der Diskussion betont **Dr. Gladstone** den befriedigenden Umstand, dass mittelst der Zusammenkunft der British Association wissenschaftliche Männer vom Kontinent und aus den verschiedensten Teilen Englands sich begegnet sind, welche diametral verschiedene Ansichten über den diskutierten Gegenstand haben, und dass daraus eine Annäherung und ein gegenseitiges Verständnis sich entwickelt hat, welches nicht verfehlen wird, die Anschauungen beiderseits zu genaueren Darstellungen der Thatsachen zu machen. —

Nachwort

von

W. Ostwald.

Die lebhaften und in hohem Masse anregenden Verhandlungen, welche Anfang September vorigen Jahres während der Versammlung der British Association in Leeds stattfanden, und welche zu einer Fülle wechselseitiger Beziehungen geführt haben, die sicherlich sich für die Wissenschaft allmählich ebenso fruchtbar zeigen werden, wie sie für die Beteiligten angenehm waren, haben in dem vorstehenden Bericht nur einen unvollkommenen Ausdruck finden können. Denn derselbe ist nicht etwa nach stenographischen Aufzeichnungen hergestellt, sondern die Beteiligten haben später ihre Äusserungen aus der Erinnerung zu Papier gebracht und sie noch mehrfach während des Satzes geändert. Der Bericht stellt daher nicht sowohl die ursprünglichen Meinungen der Diskutierenden und deren allmähliche Umwandlung dar, sondern vielmehr das vorläufige Endprodukt der ganzen Wechselwirkung, nachdem mannigfaltige Zwischenprodukte verschiedenartigen Charakters bei den Gegnern verschwunden sind. So kommt es, dass sich die verschiedenen Äusserungen nicht immer aufeinander zu beziehen scheinen, dass Antworten auf Fragen gegeben werden, welche nicht erwähnt sind, und dass Einwände gegen Gründe vorgebracht werden, welche erst weiter unten sich angegeben finden.

Die Diskussion begann mit der Verlesung einer Abhandlung von Herrn Pickering, des einzigen anwesenden Vertreters der sogenannten Hydrattheorie. Die Wahl dieses Berichterstatters war eine wenig glückliche. Wenn auch die Anschauung, dass Hydrate in Lösungen

existieren mögen, eine weit verbreitete ist, so ist doch die Methode, mittelst deren dieser fleissige Beobachter sie aufsucht, eine eigentümliche. Mendelejew hatte behauptet[1]), dass der erste Differentialquotient des spezifischen Gewichtes einer Reihe von Lösungen desselben Stoffes nach dem Prozentgehalt sich durch eine Reihe von geraden Linien, die an Stellen, die bestimmten Hydraten entsprechen, durch scharfe Knicke ineinander übergehen. Es ist namentlich auch durch Herrn Pickering selbst nachgewiesen worden, dass diese Behauptung sich nicht aufrecht erhalten lässt. Von letzterem ist aber das Prinzip, dass die funktionelle Beziehung zwischen irgendwelchen Eigenschaften der Lösungen und ihrem Gehalt plötzliche Änderungen ihrer Beschaffenheit an solchen Stellen erleidet, die den in der Lösung enthaltenen Hydraten entsprechen, beibehalten worden, nur ist der Differentationsprozess durch die Anlegung eines gebogenen Lineals ersetzt worden.

Abgesehen davon, dass die Ermittelung der wissenschaftlichen Bedeutung, welche der Thatsache innewohnt, dass man derartige Funktionskurven mit der Kurve eines gebogenen Lineals nur bruchstückweise zur Deckung bringen kann, noch gänzlich aussteht, liegt noch kein Versuch vor, jenes Prinzip selbst irgendwie zu begründen. Nach allem, was wir über das Verhalten homogener flüssiger Systeme wissen, sind Unstetigkeiten in demselben nicht vorhanden; speziell geben die bisher bekannten Gesetze des chemischen Gleichgewichts nicht den mindesten Anlass, zu erwarten, dass, wenn man in einem homogenen Gemenge die Verhältnisse der Anteile stetig ändert, unstetige Änderungen der entsprechenden Gleichgewichtszustände oder Änderungen mit unstetigen Differentialquotienten die Folge sein werden. Daraus geht hervor, dass, selbst wenn die von Herrn Pickering behaupteten Verhältnisse sich bei der Nachprüfung als thatsächlich erweisen, wogegen erhebliche Zweifel vorliegen, die von ihm aus denselben gezogenen Schlüsse noch immer der exakten Begründung bedürftig bleiben.

In der That scheint ein ähnliches Urteil, wie das eben ausgesprochene, sich auch den übrigen Teilnehmern an der Diskussion aufgedrängt zu haben, da jenes Prinzip und seine Verwertung weiter nicht erwähnt, und die von Herrn Pickering dargelegten Anschauungen nicht weiter zur Besprechung gelangt sind. Vielmehr konzentrierte sich das gesamte Interesse auf die Theorieen von van't Hoff und Arrhenius. Nach den heftigen Angriffen Herrn Pickerings wirkte die von Herrn

[1]) Diese Zeitschr. 1, 275. 1887.

Walker mitgeteilte Tabelle, welche das beste Zeugnis gleichzeitig für die Stichhaltigkeit jener Theorieen, wie für die Güte der Beobachtungen Herrn Pickerings im Gegensatz zu seinen Theorien gab, in hohem Masse überraschend, und die ursprünglich sehr tief stehenden Aktien der kontinentalen Theorieen begannen sichtlich zu steigen.

Auch die anderen, von Herrn Pickering urgierten Punkte fanden, soweit die Zeit reichte, Erledigung. Die Darlegungen auf S. 391, welche in ähnlicher, wenn auch exakterer Form später von Herrn Fitzgerald (der sie in der Folge zurückgezogen und daher nicht zur Veröffentlichung gebracht hat) geltend gemacht wurden, sind auf S. 408 beantwortet, soweit erforderlich; die S. 389 entwickelten Ideen leiden an der Verwechselung von Kraft und Energie und erledigen sich somit von selbst. Auch die Berechnungen, welche Herr Pickering über die Gefrierpunktserniedrigungen der Schwefelsäure nach seiner „Theorie" ausführt (S. 391), dürfen dahingestellt bleiben, bis die Ableitung seiner Formeln und deren exakte Begründung veröffentlicht sein wird.

Dass die Beobachtungen, welche Herr Gladstone mitteilt, ihn nicht selbst zur Überzeugung gebracht haben, dass die Dissociationstheorie sich in vollem Einklang mit ihnen befindet[1]), dürfte wohl auf den Mangel einer eingehenden Kenntnis derselben (über den ihre Vertreter überhaupt ziemlich allgemeinen Grund zur Klage hatten) zurückzuführen sein. Denn die Mitteilungen zeigen, dass die Anomalien sich in der That auf wässerige Lösungen von Elektrolyten beschränken, und (wie bei Chlorwasserstoff in Isoamyläther) fortfallen, wenn keine elektrolytische Dissociation vorhanden ist. Das Argument S. 395 gegen die Dissociationstheorie beruht wieder auf der unrichtigen Annahme, dass die Jonen und die Elemente im sogenannten freien Zustande identisch seien, und wird daher gleichzeitig durch die Darlegungen auf S. 409 erledigt.

Professor Armstrong, bisher einer der prominentesten Gegner der neueren Theorieen in England, hat seine Einwendungen auf einen Punkt beschränkt, welcher auf S. 411 besprochen worden ist. Ist schon ein Analogieschluss, wie der vorgebrachte, an sich nie bindend, so kann noch hinzugefügt werden, dass noch weit grössere Unterschiede zwischen chemisch noch näher stehenden analogen Verbindungen vorhanden sind; vergleicht man die Verschiedenheiten von NCl^3 und PCl^3, von CCl^4 und $SiCl^4$, von N^2O^5 und P^2O^5, so wird man sie sicherlich nicht kleiner finden, als die von Armstrong betonte zwischen HCl und H^2O.

[1]) Vergl. die älteren entsprechenden Arbeiten von M. Le Blanc, diese Zeitschr. 4, 553. 1889.

Die zweite Bemerkung, dass die Beziehungen der verschiedensten Eigenschaften, welche durch die Theorieen von van't Hoff und Arrhenius aufgedeckt worden sind, keine Beweise für die Richtigkeit dieser Theorieen sind, ist nicht vollkommen berechtigt. Die Wirklichkeit der Anschauungsschemata, in welche die durch diese Theorieen aufgedeckten Gesetzmässigkeiten gekleidet worden sind, ist freilich unbeweisbar, aber dies gilt für jede Theorie, sobald sie von anschaulichen Konstruktionen Anwendung macht, und ebenso ist für diese wie für alle anderen Theorieen unbeweisbar, dass es keine anderen Schemata giebt, welche denselben gesetzlichen Inhalt zur Anschauung bringen; dies ist vermutlich auch das, was Herr Armstrong hat sagen wollen. Richtig aber sind die fraglichen Theorieen doch insofern, als die durch sie gegebenen Beziehungen sich überall an der Erfahrung bewährt haben. Damit soll nicht gesagt sein, dass nicht noch manche Punkte der Aufklärung bedürfen; aber auch darin teilt diese Theorie dasselbe Schicksal mit allen anderen, selbst mit Newtons Gravitationstheorie.

Für die nun folgenden Darlegungen des Professor Fitzgerald gilt am meisten das oben Erwähnte, dass der im Bericht mitgeteilte Text nicht der Zustand der Diskussion, sondern die schliesslichen Anschauungen nach derselben zur Darstellung bringt. Die ersten Darlegungen dieses namhaften Kollegen, der von den anwesenden Vertretern der neueren Theorieen als der bei weitem formidabelste Gegner angesehen werden musste, enthielten einen Angriff auf dieselben, welcher bei seiner Energie und der hohen wissenschaftlichen Stellung des Gegners einen grossen Eindruck zu machen nicht verfehlen konnte. In diesem Falle vollzog sich der Kampf der Meinungen grösstenteils auf dem Wege privater Diskussionen, die, mit grösstem Eifer während mehrerer Tage geführt, die Annäherung hervorbrachten, die in den mitgeteilten Darlegungen Professor Fitzgeralds zu Tage tritt, und die neben Zweifeln an der Zweckmässigkeit der gewählten Ausdrucksform doch eine volle Anerkennung des sachlichen Inhaltes der neuen Ideen zum Ausdruck bringt.

Eine Diskussion über die Zweckmässigkeit eines Namens wird immer ziemlich unfruchtbar bleiben. Die Berechtigung für die getroffene Wahl des Ausdruckes elektrolytische Dissociation leiten die Vertreter dieser Theorie daraus ab, dass die zu bezeichnenden Erscheinungen alle charakteristischen Merkmale der früher mit demselben Namen bezeichneten Erscheinungen tragen, und dass sie insbesondere genau denselben numerischen Gesetzen folgen. Die einzige Ausnahme, dass die Bruchstücke nicht frei sich aus der Gesamtmasse entfernen können, die durch

die Spezialisierung des Begriffs durch das Wort elektrolytische zum Ausdruck gebracht werden sollte, wird gerade von Professor Fitzgerald als entscheidend angesehen: ein Urteil, dem niemand sich zu unterwerfen verpflichtet ist. Doch kann andererseits auch gegen den Gebrauch eines weniger sagenden und neutraleren Ausdruckes nichts eingewendet werden, und wir werden uns unzweifelhaft verstehen, wenn Professor Fitzgerald von Jonisation spricht, oder wenn, wie mir jüngst von verehrter Seite vorgeschlagen wurde, der Vorgang Dieklyse genannt wird.

Die Schwierigkeiten, welche die kinetische Theorie der Lösungen macht, sind unzweifelhaft sehr gross; ich sehe aber keinen Grund, die kinetische Hypothese, welche sich in letzter Zeit mehr und mehr als ein ebenso schwierig zu handhabendes wie wenig fördersames wissenschaftliches Werkzeug erwiesen hat, auf die einfachen empirischen Thatsachen anzuwenden, welche durch die vollkommene Vergleichbarkeit (nicht nur äussere Analogie) der Stoffe in verdünnter Lösung mit denen im Gaszustande eine hinlänglich anschauliche Darstellung erhalten haben. Die Anwendung einer Hypothese auf ein Thatsachengebiet kann doch nur den Zweck haben, neue Beziehungen aus den vorhandenen zu erschliessen; ich vermag deshalb nicht einzusehen, wozu in diesem Falle die kinetische Hypothese nützen soll, da ihr die Erklärung der einfachsten Thatsachen in diesem Gebiete schon so erhebliche Schwierigkeiten macht[1]), dass eine sichere Führung in unbekannte Gebiete von ihr wohl noch lange Zeit nicht erhofft werden kann.

Alle die von Professor Fitzgerald betonten, aus diesem Anschauungsgebiet genommenen Schwierigkeiten sind somit Schwierigkeiten der kinetischen Hypothese und nicht solche der van't Hoffschen Theorie, und somit auf jenem Gebiet zu erledigen; gelingt dies nicht, so ist das ein Argument gegen die Brauchbarkeit jener, nicht aber gegen die Richtigkeit der letzteren.

Die weiteren Darlegungen (S. 403) gipfeln in der Erklärung, dass die Annahme der Dissociation eine unnötige sei. Ich kann dagegen nur persönlich bemerken, dass ich z. B. das exakte Gesetz für die Abhängigkeit der molekularen Leitfähigkeit von der Verdünnung jahrelang vergeblich gesucht habe, bis mir die Anwendung des Begriffs der Dissociation auf die fragliche Erscheinung plötzlich den Schlüssel in die Hand gab[2]). Ich kann nicht behaupten, dass Professor Fitzgerald

[1]) Vgl. H. A. Lorentz, diese Zeitschr. 7, 36. 1891.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 36 u. ff.

ausser stande ist, aus den von ihm angegebenen kinetischen Vorstellungen dies Gesetz ohne weitere Annahmen exakt abzuleiten, ich muss aber für mich, bis dies geschehen ist, den Begriff der Dissociation als unentbehrlich erklären.

Die Neuheit, welche viele Teile der fraglichen Theorie und ihrer Anwendungen haben, und welche das Vertrautwerden mit denselben augenscheinlich noch nicht überall gestattet haben, erklärt manche der weiteren Aussetzungen. Wer von den Vertretern der neueren Theorieen hat behauptet, dass das Lösungsmittel keinen Einfluss auf den gelösten Stoff habe und ihm nur den Raum zur Zerteilung darbiete? Wenn letzterer Umstand aus bestimmten Gründen an gegebenem Orte erwähnt wurde, ist damit gesagt, dass er die einzige wirkende Ursache ist? Wie wenig berechtigt dieser Vorwurf ist, geht aus den mehrfachen in dieser Zeitschrift veröffentlichten, von uns veranlassten Untersuchungen hervor, welche gerade die Verschiedenartigkeit dieser Einflüsse zum Gegenstande haben. Diese Einflüsse unterscheiden sich aber im Gegensatz zu der von Professor Fitzgerald ausgedrückten Meinung ganz wesentlich von gewöhnlichen chemischen Vorgängen; sie sind vielmehr am ehesten, wie ich das an einem anderen Orte[1]) dargelegt habe, der Wirkung verschiedener Temperaturen vergleichbar.

Der gegen meinen Ausdruck: Affinität für die Elektrizität erhobene Einwand ist mir nicht verständlich. Wie aus seinen späteren Darlegungen hervorgeht, zieht Professor Fitzgerald, wenn ich ihn richtig verstehe, nicht in Zweifel, dass die Jonen, ob sie nun momentan oder dauernd frei sind, mit elektrischen Ladungen behaftet sind. Wie wir uns dieselben vorzustellen haben, weiss ich nicht; ich möchte nur bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die gebräuchliche Anschauung der Elektrizität als einer Substanz mir sehr wenig sachgemäss erscheint, denn die Elektrizität ist nur ein Quantitätsfaktor der Energie, wie ein Volum oder ein Entropiewert, während die elektrische Energie das eigentlich Reale der elektrischen Erscheinungen ist. Aber das kommt eben nicht in Frage; es genügt, wenn man die Jonen insofern als elektrisch geladen ansieht, als man aus ihnen durch passende Ableitung positive oder negative Elektrizitätsbewegung erhalten kann. Durch diesen Umstand unterscheiden sich die Jonen von den elektrisch neutralen Stoffen, z. B. den Metallen. Nun haben die verschiedenen Metalle unzweifelhaft eine ganz verschiedene Fähigkeit, in Jonen überzugehen; da nun derjenige Unterschied beider Zustände, den wir noch am besten

---

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl. I, 776. 1891.

kennen, und der, wie es scheint, auch der wesentlichste ist, in der Behaftung mit der elektrischen Ladung oder der Befreiung davon besteht, so scheint mir der Ausdruck: Verwandtschaft für die Elektrizität um so eher berechtigt, als sich in den zum Übergang erforderlichen oder durch sie hervorgerufenen Potentialdifferenzen wahrscheinlich in Bälde auch ein numerischer Inhalt für diesen Namen ergeben wird. In welcher Weise die Jonen zu ihren elektrischen Ladungen gelangen, ist eine Frage, welche hierbei zunächst nicht in Betracht kommt.

Auch die Idee einer allotropischen Form der Elemente gefällt meinem verehrten Gegner nicht. Er glaubt die Erscheinungen der Lösungen durch die chemische Verbindung der Salze mit dem Lösungsmittel erklären zu können. Dies steht in vollem Widerspruche mit der ganz allgemeinen Thatsache, dass die Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen, selbst diejenigen, welche bei wirklichen Verbindungen in ausgeprägtester Weise konstitutiv sind, sich als additive erweisen; bis also die wirklich ausgeführte Erklärung im Sinne Professor Fitzgeralds vorliegt, glaube ich an meinen Anschauungen festhalten zu dürfen.

Ebenso wenig wie den vorigen Einwand, kann ich den folgenden verstehen. Der Reaktionsgleichung:

$$\overset{+}{M} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{A} = \overset{+}{M} + \overset{-}{A} + H^2O$$

entsprechend, besteht die Zustandsänderung bei der Neutralisation ausschliesslich in der Bildung von Wasser aus den Jonen Wasserstoff und Hydroxyl, unabhängig von der Natur der Säure (AH) und Basis (MOH), wenn beide nur dissociiert sind. Dies ist die erste wirkliche Erklärung der Unabhängigkeit der Neutralisationswärme von der Natur der Säuren und Basen, und es wird hierbei keine Voraussetzung gemacht, als die allgemeine der elektrolytischen Dissociation, insbesondere keine Voraussetzung über den Energieinhalt der anderen Jonen und ihre „Jonisationswärme“. Ich sehe also keinen Grund für den Vorwurf, dass auf diese Weise ein Dunkles durch ein noch Dunkleres erklärt wurde. Die nachfolgenden Worte lassen vermuten, dass Professor Fitzgerald die Thatsache im Auge gehabt hat, dass der Übergang eines in Substanz gegebenen Salzes in den dissociierten Zustand oft keine erhebliche Energieänderung zur Folge hat. Abgesehen davon, dass in anderen Fällen die entsprechende Energieänderung wieder sehr bedeutend ist, hat dieser Umstand mit der Frage der Neutralisationswärme in der That gar nichts zu thun. Professor Fitzgerald warnt davor, die Frage, welche nach ihm offenbar höchst verwickelt ist, als eine einfache zu behandeln. Wenn ich aber finde, dass eine Erschei-

nung, bei der sich die Faktoren A_1 oder A_2, A_3 ... und H; M_1 oder M_2, M_3, ... und OH beteiligen, stets dieselbe bleibt, welchen Faktor A_1, A_2, ... und M_1, M_2, ... ich auch wählen mag, wenn nur die Faktoren H und OH dieselben bleiben, so scheint es mir gegen die allgemein anerkannten Prinzipien der wissenschaftlichen Logik zu verstossen, den willkürlichen Faktoren A und M dieselbe Bedeutung für das Phänomen zuzuschreiben, wie den notwendigen H und OH; ich werde mich vielmehr für berechtigt halten, die Erscheinung als durch die letzteren bedingt anzusehen und die ersteren für unwesentlich zu halten. Es entspricht der wissenschaftlichen Vorsicht, die Möglichkeit im Auge zu behalten, dass auch noch die Faktoren A und M sich beteiligen könnten, und vermöge des Umstandes, dass der von ihnen abhängige Teil des Vorganges bei allen gleich, also von ihrer Beschaffenheit unabhängig ist, sich die Gleichheit der Summe erhält; aber nach dem Grundsatz, dass Hypothesen nicht gehäuft werden sollen, wird man die entsprechende Annahme erst machen dürfen, wenn man andere bindende Gründe dafür und ebensolche gegen die einfachere Annahme hat. Das Phänomen ist unter den von Professor Fitzgerald gemachten Annahmen, die dem zweiten Fall entsprechen, allerdings ein sehr schwer zu erklärendes; für uns, die wir solche Gründe nicht kennen und daher jene Hypothese nicht für notwendig halten, ist die Erklärung der Erscheinung ebenso einfach, wie diese selbst. Natürlich gilt diese Einfachheit wie immer nur für den idealen Grenzfall, hier der vollkommenen Dissociation; ist diese partiell, so fehlt es auch nicht an Schwierigkeiten[1]) rechnerischer und experimenteller Natur.

Diese lange Auseinandersetzung mit meinem verehrten Gegner möchte ich nicht ohne den Ausdruck des Wunsches schliessen, dass er meinen Einwendungen gegenüber dieselben Empfindungen haben möchte, wie ich sie den seinen gegenüber gehabt habe. Wenn aus Form und Inhalt von Angriff und Verteidigung so sehr die Hingabe an die Wahrheit und die Freiheit von ausserhalb der Wissenschaft liegenden Momenten hervorgeht, wie in dem vorliegenden Falle, so bereitet das Aufeinanderplatzen der Geister eitel Freude, und die Wissenschaft, auf die es doch in erster Linie ankommt, hat ihren Gewinn davon.

Die geringe Beteiligung Oliver Lodges an der Diskussion ist für die Vertreter der neueren Anschauungen um so mehr zu bedauern, als er ausdrücklich dieselben von seinem Standpunkt als Physiker aus als befriedigend bezeichnet. Seiner Annahme aber, es sei bewiesen, dass

[1]) Vgl. Arrhenius, diese Zeitschr. 4, 96. 1889.

beim Mischen von Salzlösungen „doppelte Zersetzung" stattfände, muss ich als Chemiker entgegentreten. So lange keine Ausscheidung von Unlöslichem eintritt und die Lösungen verdünnt sind, ist im Gegenteil bewiesen, dass überhaupt kein chemischer Vorgang beim Mischen solcher Lösungen eintritt. Weder eine Änderung der Temperatur, noch eine des Volums, des Brechungsvermögens, der Farbe u. s. w. u. s. w. tritt in dem Falle ein, wo die vermischten Stoffe als in genügend dissociiertem Zustande befindlich und verbleibend angesehen werden dürfen; wenn aber keine der einen chemischen Vorgang kennzeichnenden Zustandsänderungen zu beobachten ist, welches Recht haben wir alsdann, chemische Vorgänge anzunehmen? Nehmen wir welche an, so schaffen wir uns wieder künstliche Schwierigkeiten, die wir durch ad hoc erfundene Hypothesen wieder beseitigen müssen. Auch hier ist es wieder nur die Dissociationstheorie, welche mit diesen Thatsachen im Einklang ist, denn die andere mögliche Annahme, dass z. B. bei der Vermischung von KCl und $NaNO^3$ beide Stoffe unverändert bleiben, wird durch die Thatsache widerlegt, dass ein Gemenge von KNO^3 und $NaCl$ in der gleichen Wassermenge vollkommen und in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften hat, wie das erste, und somit nicht verschiedene Stoffe enthalten kann.

Professor Lodge kommt alsdann auf eine vor einiger Zeit zwischen uns in den Spalten des Electrician geführte Diskussion zurück und klärt mit wohlthuender Offenheit ein früheres Missverständnis auf. Indem ich mit Dank sein Einverständnis mit einem Teil meiner damaligen Darlegungen entgegennehme, möchte ich versuchen, ihn noch ein wenig weiter auf meinen Weg zu führen. Mir scheint, dass nach den beiderseits zugegebenen Grundlagen in einem positiv geladenen Elektrolyt der Wasserstoff nicht nur nach aussen schauen muss, sondern dass ein Überschuss von Wasserstoff vorhanden sein muss, der proportional der Ladung ist. Wird aber dies zugegeben, so wird zugegeben, dass dieser überschüssige Wasserstoff existiert, ohne als Gas zu entweichen oder zu diffundieren, d. h. ohne die Eigenschaften des gewöhnlichen Wasserstoffgases zu haben. Dies beweist, dass freie Jonen in Flüssigkeiten existieren können. In der gemeinsam mit Dr. Nernst[1]) veröffentlichten Abhandlung, wo wir den Nachweis geführt haben, dass diese elektrostatischen Ladungen wirklich an den Jonen haften, und nicht etwa durch einen Anteil „metallischer" Leitung bedingt sind, haben wir weiter bewiesen, dass die Jonen frei sein müssen. Denn

[1]) Diese Zeitschr. 3, 120. 1889.

aus der dort neu bestätigten Thatsache, dass die Influenzerscheinungen und die Schirmwirkung elektrolytischer Leiter identisch mit denen metallischer Leiter sind, geht hervor, dass bei allen Elektrizitätsbewegungen in Elektrolyten nur derselbe Teil elektrischer Arbeit zu leisten ist, wie bei metallischen Leitern, und dass somit für etwaige Trennungen der Jonen keine Arbeit erforderlich ist; die gegenteilige Annahme würde mit dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik in Widerspruch geraten. Ich bin also mit Professor Lodge insofern einverstanden, als jenes Experiment allerdings für die Existenz freier Jonen in gewöhnlichen Lösungen kein experimentum crucis ist; es ist in der That zu einem anderen Zwecke angestellt worden. Wohl aber ist die Thatsache, dass ein elektrolytischer Leiter, der mit der Erde verbunden ist, eine vollkommene Schirmwirkung auf ein dahinter befindliches Elektrometer ausübt, wie mir scheint, allerdings das gewünschte experimentum crucis.

Zu den darauf erfolgenden Antworten von van't Hoff und mir ist nichts zu bemerken, wohl aber noch einiges zu Herrn Pickerings Schlussworten. Nach dem vorhin Gesagten kann wohl behauptet werden, dass der Theorie von van't Hoff und Arrhenius gegenüber die von Herrn Pickering vertretenen Anschauungen sehr viel „weniger befriedigend“ sind, als jene, und daher bis auf weiteres aufgegeben werden können. Die Formel, aus welcher Herr Pickering die Gefrierpunkte der Schwefelsäure bestimmt, ist für diese allein unter Benutzung mindestens zweifelhafter Grundlagen gemacht worden; es fehlt der Nachweis, dass sie in irgend einem anderen Falle etwas leistet. Die Angriffe Herrn Pickerings gegen die Theorie von van't Hoff, auf welche er in seiner Abhandlung mehrfach als auf die Quellen für seine Darlegungen verweist, lassen nicht erkennen, dass ihm die Unabhängigkeit der Raoultschen Konstanten 0·63 und der Theorie van't Hoffs bekannt war; die „Abweichung von 36000 Prozent“, welche beim Kampf gegen letztere eine so grosse Rolle spielen muss, beruht aber nur auf jener Konstanten, und hat mit der Theorie van't Hoffs nichts zu thun.

Die letzten Äusserungen bezüglich meines vielbesprochenen Versuches lassen erkennen, dass Herr Pickering die mehrfach erwähnte Abhandlung von Nernst und mir nicht mit Aufmerksamkeit gelesen hat. Es handelt sich (vgl. S. 424), wie Herrn Pickering wiederholt sei, bei diesem Versuch nicht um das, was Herr Pickering zu widerlegen sucht. — Der schliesslich erwähnte Erklärungsversuch für die Konstanz der Neutralisationswärmen gehört zur Kategorie der S. 424 charakterisierten.

Indem ich diesen Rückblick auf die Reihe interessanter und für

die Entwicklung der Wissenschaft belangreicher Tage beschliesse, an denen diese und manche anderen Dinge erörtert wurden, muss ich mir ins Bewusstsein rufen, dass persönliche Empfindungen nicht in eine wissenschaftliche Abhandlung gehören. Sonst könnte ich es mir nicht versagen, des breiteren darzulegen, in welchem Masse uns Wanderpredigern einer ursprünglich mit Abneigung angesehenen Lehre durch persönliches Entgegenkommen, unbegrenzte Gastfreundschaft und Nachsicht unsere Lage erleichtert und unsere Thätigkeit zu einer erfreulichen gemacht worden ist.

Referate.

73. Über die Leitung der Elektrizität durch heisse Salzdämpfe von S. Arrhenius (Wied. Ann. 42, 18, 1891). Ein durch eine Wasserluftpumpe getriebener Zerstäuber bläst mit kleinen Salztröpfchen gemengte Luft in die Luftzuführung eines Bunsenbrenners hinein. Die Flamme über dem Brenner wird dann mit Dämpfen von dem benutzten Salz erfüllt. Die Leitfähigkeit dieser salzdampfhaltigen Flamme zwischen zwei dünnen Platinblechelektroden wurde mit Hilfe des von einer gegebenen Elektrizitätsquelle (0·02 bis 51 Dan.) gelieferten, am Galvanometer abgelesenen Stromes bestimmt. Zuerst wurde der Salzgehalt der Flamme gemessen; er war, wenn eine Normallösung zerstäubt wurde, $0{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ normal, und proportional dem Gehalt der zerstäubten Lösung. Bei Änderung der elektromotorischen Kraft der Elektrizitätsquelle zeigte es sich, dass das Ohmsche Gesetz nur gültig war, wenn diese Kraft nicht mehr als etwa 0·2 Volts betrug. Nachher wuchs die Stromstärke viel langsamer als der elektromotorischen Kraft proportional, für alle Salze und Konzentrationen aber in demselben Verhältnis, wenn die elektromotorische Kraft in derselben Weise geändert wurde. Die Leitfähigkeit des Dampfes eines Alkalisalzes erwies sich als von dem negativen Radikal des Salzes sehr nahe unabhängig, so dass z. B. alle *K*-Salze gleich gut in Dampfform leiten. Wenn der Salzgehalt der Flamme geändert wurde, nahm ihre Leitfähigkeit der Quadratwurzel aus dem Gehalt sehr nahe proportional zu. Bei gleichem Gehalt stieg die Leitfähigkeit mit dem Atomgewichte des Alkalimetalls, so dass sie betrug (in willkürlicher Einheit) für:

Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*
2·5	8·5	64	82	116	5

Das Thallium macht eine Ausnahme, wie in vielen anderen Hinsichten. Die Wasserstoffsäuren und Ammoniumsalze leiten nicht merkbar, ebenso die Salze der schweren Metalle (*Cu, Zn, Sn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al*), nur *Ag*- und *Pb*-Salze (Nitrate) zeigen eine Spur von Leitung. Die Salze von *Ca, Sr* und *Ba* leiten auch in Dampfform, ausserdem kommt hier eine andere (konvektive) Leitung vor, indem feste (oder flüssige) Partikelchen (von Sulfiden und Oxyden) die Ladung von den Elektrodenplatten wegführen. Diese konvektive Leitung durch nichtgasförmige Teilchen kommt auch bei den *Mg*-Salzen vor, deren Dämpfe sonst nicht leiten. Sie folgt sehr nahe dem Ohmschen Gesetz. Die Leitfähigkeit von Mischungen aus *K*- und *Na*-haltigen Dämpfen konnte, wie diejenige von Mischungen aus zwei Elektrolyten, aus den Leitfähigkeiten der Komponenten berechnet werden. Die elektromotorische Kraft von *Fe*/*Pt* war 0·51 Volt und von *Ni*/*Pt* 0·29 Volt in einer dampfhaltigen Flamme, ziemlich unabhängig von der Natur des Salzdampfes. Der Strom ging durch die Flamme vom *Fe* oder *Ni* zum *Pt*, wie in einer elektrolytischen Lösung. Nach einer eingehenden Diskussion dieser Versuchsdaten zieht Verfasser folgende Schlüsse. Die beobachtete Abweichung der Salzdampfleitung vom Ohmschen Gesetz kann nicht darauf beruhen, dass der Reibungswiderstand gegen die Bewegung der Jonen nicht ihrer Geschwindigkeit proportional sein könnte, denn eine solche Proportionalität wird von der kinetischen Gastheorie verlangt. Diese Abweichung kann daher nur davon herrühren, dass die vom

Strom ausgeschiedenen Jonen nicht momentan durch Zerfall von nichtdissociierten Molekeln ersetzt werden. Alle anderen Umstände lassen sich aus der Annahme, dass die Leitung elektrolytischer Natur ist, ohne weiteres ableiten. Die leitenden Körper in den Alkalidämpfen sind die Jonen der Hydrate (Metall und *OH*). Der Dissociationsgrad dieser Hydrate bei der Versuchstemperatur (1200° C.) wird aus den Gasgesetzen berechnet. Für den am meisten dissociierten Dampf (*CsOH*) kann man diese Ziffer auch ziemlich genau aus der Änderung der Leitfähigkeit mit dem Gehalt ermitteln. Die beiden Berechnungsweisen geben sehr nahe gleiche Resultate (resp. 0·23 und 0·27). Die häufig gemachte Annahme, dass die Leitung der Salzdämpfe konvektiver Natur sei, streitet gegen alle Beobachtungen des Verfassers. Zuletzt sucht Verfasser zu zeigen, dass die Versuche von E. Wiedemann und Ebert und J. J. Thomson, welche andere Ansichten über die Natur der Dampfleitung ausgesprochen haben, nicht gegen die Annahme einer elektrolytischen Leitung der Salzdämpfe streiten. *S. Arrhenius.*

---

74. **Neue kryoskopische Versuche** von E. Paternò und A. Peratoner (Rendic. Lincei **6**, 303—306. 1890). Die Verfasser haben unabhängig von Le Blanc und Noyes (**6**, 385) Lösungen von Jod in Jodkalium auf ihren Gefrierpunkt untersucht und keine merkliche Änderung durch den Jodgehalt gefunden. Ferner haben sie zu Salzsäure Anilin gesetzt und ebenfalls keine Änderung des Gefrierpunktes gefunden, bis die Salzsäure gesättigt war. Ein Überschuss von aufgelöstem Anilin gab eine der Formel C^6H^7N entsprechende Erniedrigung. *W. O.*

---

75. **Über die Formel der Fluorwasserstoffsäure** von E. Paternò und A. Peratoner (Rendic. Lincei **6**, 306—308. 1890). Mit Hilfe eines aus Platin gefertigten Apparates wurde die durch Fluorwasserstoff in wässeriger Lösung hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, indem vergleichsweise Salzsäure untersucht wurde. Es ergab sich die Erniedrigung für Fluorwasserstoff nur halb so gross, wie für eine äquivalente Lösung von Chlorwasserstoff, und die Verfasser schliessen daraus, dass ersterem auch in wässeriger Lösung, wie Mallet (Amer. Chem. Journ. **3**, 189) für die gasförmige Säure bei niederen Temperaturen fand, die Formel H^2Fl^2 zukomme. Hierin scheint dem Referenten ein Irrtum zu liegen. Denn die molekulare Erniedrigung, für *HFl* berechnet, ist etwa 20 gefunden worden; sie ist also nur etwas höher, als der normale Wert, und daraus geht hervor, dass in wässeriger Lösung *HFl*, und nicht H^2Fl^2 besteht. Die Säure ist aber, wie aus ihrer geringen Leitfähigkeit hervorgeht, nur zum geringsten Teile dissociiert, und giebt deshalb, wie alle schwachen Säuren, annähernd normale Werte.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen anderen Irrtum hingewiesen. In dieser Zeitschrift (**4**, 458) teilt einer der Verfasser (Paternò) Versuche über Gallussäure mit, nach welcher dieselbe in wässeriger Lösung ein Molekulargewicht von 18500 haben soll. Dies steht im Widerspruch damit, dass der Referent für Gallussäure ein normales Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet hat (**3**, 252), da ein solches die normale Molekulargrösse voraussetzt. In der That liegt aber nur ein Rechenfehler vor; aus den mitgeteilten Werten der Konzentration 0·750 und der Gefrierpunktserniedrigung 0·07° ergiebt sich die Molekulargrösse 199, während die Formel $C^7H^6O^5$ 170 verlangt. Die Abweichung ist bei der sehr kleinen Gefrierpunktserniedrigung, entsprechend der geringen Konzentration, nicht auffällig. *W. O.*

---

76. Über die sogenannten Meta-Elemente von H. M. Vernon (Phil. Mag. 31, 108—120. 1891). Gegen die namentlich von Crookes verfochtene Annahme der Meta-Elemente, einer Art Zwischenstufe zwischen der scharf unterschiedenen Materie der verschiedenen gewöhnlichen Elemente und identischer Materie (vgl. 2, 447) wendet sich der Verfasser, indem er das Phosphorescenzspektrum in sehr verdünnter Luft, den „radiant matter test", auf welches Crookes die Verschiedenheit seiner Fraktionen der seltenen Erden begründet, als ungeeignet zur Unterscheidung verschiedener Elemente charakterisiert. Da es möglich ist, wie Crookes selbst gezeigt hat, an Gemengen Spektra hervorzubringen, deren Linien in denen der Bestandteile nicht verkommen, sei das Vorkommen verschiedener Linien nicht ein Zeichen ebensovieler verschiedener Elemente, sondern dieselben könnten von Gemengen herrühren. *W. O.*

---

77. Bemerkungen zu Herrn J. Traubes Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation von S. Arrhenius (Ber. 24, 224—232. 1891). Der Verfasser hat sich der Mühe unterzogen, die von J. Traube vorgebrachten Einwände gegen die Dissociationstheorie zu beleuchten und auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen. Das Ergebnis entspricht der früher (S. 91) gegebenen Charakteristik. *W. O.*

---

78. Über die Messung der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen mittelst des Totalreflektometers von J. W. Brühl (Ber. 24, 286—299. 1891). Es wird eine auf dem Prinzip des Bunsenschen Thermostaten (Wärmezuführung durch einen geheizten Kupferstab) beruhende Vorrichtung beschrieben, mittelst deren unter Beihülfe eines Rührers es möglich ist, Messungen am Pulfrichschen Totalreflektometer bis auf 60° oder 70° hinauf vorzunehmen. *W. O.*

---

79. Untersuchungen über die Elastizität fester und die Kompressibilität flüssiger Körper von E. H. Amagat (A. ch. ph. (6) 22, 95—141. 1891). Eine Zusammenstellung der wertvollen Untersuchungen des Verfassers, über deren Ergebnisse schon früher einzeln (3, 47; 365; 495; 6, 375) berichtet worden ist. *W. O.*

---

80. Vergleichung von Thermometern bei Temperaturen über 50 Grad von W. Pomplun (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 11, 1—6. 1891). Es wird das Verfahren der technischen Reichsanstalt für den angegebenen Zweck beschrieben. Als Thermostat dient ein Siedeapparat mit künstlicher Atmosphäre; letztere, ein cylindrischer, von Wasser umgebener Behälter, hat einen Boden von gewelltem Stahlblech, dessen Bewegung durch eine Schraube ein bequemes Einstellen des Druckes gestattet. Die Thermometer werden mittelst eines Gummiringes und zweier zu verschraubender Schlussplatten luftdicht eingesetzt. Als Flüssigkeit diente bisher Methylalkohol von 48° bis 66°, Wasser von 82° bis 101°, Amylacetat von 118° bis 141°. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend. *W. O.*

---

81. Zur Erklärung der optischen Aktivität von A. Fock (Ber. 24, 101 bis 111. 1891). Es wird dargelegt, wie eine Verbindung mit unsymmetrischem

Kohlenstoff leichter in einer Richtung herum drehende Schwingungen ausführen wird, als in der entgegengesetzten, wenn er sich in einem widerstehenden Medium, dem Äther, bewegt. Ferner wird angenommen, dass je nachdem der zirkular polarisierte Lichtstrahl auf eine Spitze, oder auf eine Fläche der rotierenden Tetraeder trifft, er leichter oder schwerer durchgeht; dadurch wird der eine der beiden Strahlen gegen den anderen verzögert, und es tritt die Drehung der Polarisationsebene ein.

Dem Referenten macht die Annahme des widerstehenden Äthers Schwierigkeit. Wenn die rotierenden Molekeln beständig an den Äther Energie abgeben, so müssen sie aufhören zu rotieren, ausser sie erhalten durch einen noch zu erklärenden Mechanismus ihre Energie aus dem Äther immer wieder in Form gleichgerichteter Rotationsenergie zurück.

Eine andere Schwierigkeit (welche indessen nicht nur der eben erwähnten Erklärung, sondern allen ähnlichen anhaftet), ist das Missverhältnis zwischen den Dimensionen der Molekeln und denen der Lichtwellen. Erstere sind von der Ordnung 10^{-6} bis 10^{-7} cm, letztere von der Ordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm. Es ist, als sollten die Bewegungen der Wasserwellen durch Sandkörnchen massgebend beeinflusst werden. Eine rechnerische Untersuchung, unter welchen Bedingungen solches möglich ist, wäre von allgemeinem Interesse. *W. O.*

---

82. Das Atomgewicht des Chroms von C. Meinecke (Lieb. Ann. **261**, 339 bis 371. 1891). In 9 Versuchen wurde Silberchromat in Chlorsilber und Chromoxyd übergeführt, woraus sich im Mittel $Cr = 52{\cdot}11$ ($O = 16$) zwischen 52·04 und 52·24 ergab. Ferner ergaben 6 jodometrische Messungen des im Silberchromat vorhandenen disponiblen Sauerstoffs $Cr = 52{\cdot}13$. Die gleiche Methode ergab beim Silberchromat-Ammoniak $Cr = 52{\cdot}17$. Die jodometrische Analyse von Kaliumbichromat führte zu $Cr = 52{\cdot}04$, die von Ammoniumbichromat auf $Cr = 52{\cdot}07$, Gewichtsanalysen des letzteren Salzes (Bestimmung des Chromoxyd) endlich $Cr = 52{\cdot}12$. Als wahrscheinlichsten Mittelwert sieht der Verfasser $Cr = 52{\cdot}07$ an. Die Gewichte sind alle auf den leeren Raum reduziert. *W. O.*

---

83. Fünfter Bericht des Elelektrolysis-Committes (S. A. London, S. 1—7, 1891). Aus dem Inhalt dieses kurzen Berichtes ist eine Notiz von Prof. Fitzgerald bemerkenswert, in welcher der Versuch gemacht wird, ohne die Annahme einer elektrolytischen Dissociation die Eigenschaften der elektrolytischen Lösungen zu erklären. Es bleibt abzuwarten, ob dem Verfasser auf seinem Wege eine reale Entdeckung gelingen wird, welche denen vergleichbar ist, zu denen die Annahme der elektrolytischen Dissociation ihre Vertreter so unmittelbar geführt hat. *W. O.*

---

84. Über das sichtbare und das ultraviolette Spektrum schwachleuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe und der Oxy-Hydrogen-Flamme von J. M. Eder (Denkschriften der math. naturw. Klasse der Königl. Akad. d. Wiss. Wien 1890, S. A. 30 Seiten). Es wird zunächst eine Beschreibung des benutzten Spektrographen, dessen optischen Teile aus Quarz bestanden, und der photographischen Methoden (selbsterzeugte Silberoxyd-Ammoniak- und Handelsplatten

von Schleussner, die zum Teil mit Erythrosin farbempfindlich gemacht wurden; Entwicklung mit Pyrogallol) gegeben. Als Bezugslinien dienten die von Hartley und Adeney (Phil. Trans. 1884) bestimmten; in einer Anzahl Tabellen folgt die genaue Bestimmung, Beschreibung der erhaltenen Linien und Banden. Beigegeben ist eine Tafel in Heliogravüre, welche die auf einer Platte gelungene Wiedergabe des ganzen Wasserdampfspektrums darstellt. *W. O.*

---

85. Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Volume der Flüssigkeiten und ihrer gesättigten Dämpfe von S. Young (Journ. Chem. Soc. 37—46. 1891). Das Prinzip des Verfahrens ist bereits früher (7, 332) mitgeteilt worden. Die vorliegende Abhandlung enthält die genauere Beschreibung des Verfahrens und die Mitteilung der entsprechenden Rechenformeln, sowie einiger Versuchsreihen. Bei einem Vergleich der erhaltenen Zahlen für die spezifischen Volume der Flüssigkeiten mit denen nach früheren Beobachtungen mittelst der älteren Methoden lässt sich eine gute Übereinstimmung erkennen; die Abweichungen betragen 0·2 Prozent. Zur Bestimmung des spezifischen Volums gesättigter Dämpfe ist es besser, die alte und die neue Methode zu verbinden. *W. O.*

---

86. Zur Wertbestimmung der Kohle von H. Bunte (Journ. f. Gasbel. u. Wasserverm. S. A.) Mit Hilfe der Kalorimeter von Fischer und Berthelot wurden verschiedene Sorten Steinkohle auf ihre Verbrennungswärme untersucht; die erhaltenen Werte wurden mit denen verglichen, die sich aus der Bestimmung ihres Heizwertes mittelst des Versuchskessels der Heizversuchsstation München ergaben; ferner wurde nach der Regel von Dulong der Heizwert aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnet. Die Ergebnisse der drei Reihen wichen um einige Prozente voneinander ab, und der Verfasser meint, dass die nach der letztgenannten Regel berechneten Heizwerte hinreichend genau für technische Zwecke seien. *W. O.*

---

87. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. V. Untersuchungen über den Quellungsvorgang von F. Hofmeister (Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. 27, 395—413. 1890). Es wurden aus dünnen Blättern von Agar-Agar oder Leim Stücke geschnitten, die gegebene Zeiten in Wasser der Quellung überlassen wurden, worauf nach schnellem Abtrocknen mit Löschpapier durch Wägung die Wasseraufnahme bestimmt wurde. Ist W die in t Minuten aufgenommene Wassermenge und P der Maximalwert von W, so stellt der Verfasser die Gleichung auf

$$W = P\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{ct}{d}}\right)$$

wo d die Dicke des Blattes im gequollenen Zustande und c eine Konstante ist. Die Ableitung des Ausdruckes wird nicht gegeben. (Es ist das erste Glied der in eine Reihe entwickelten Formel, welche man unter der Annahme erhält, dass die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme proportional dem Unterschiede zwischen dem jeweiligen und dem maximalen Wassergehalt ist. Ref.) Die Versuche stimmen mit Abweichungen von etwa 5 Prozent, der Fehlergrenze; bei dickeren Platten erweist sich die Formel als unzureichend. *W. O.*

---

88. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. VI. Die Beteiligung gelöster Stoffe an den Quellungsvorgängen von F. Hofmeister (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 28, 210—238. 1891). Leimplatten von gleicher Grösse wurden in Salzlösungen der Quellung überlassen. Der Maximalwert konnte nicht abgewartet werden. Zu den Versuchen dienten äquimolekulare Lösungen von 4fach bis $^1/_2$-normal. Die verschiedenen Salze erwiesen sich als verschieden wirksam, sie ergaben Quellung in der Reihe:

Natriumsulfat, -tartrat, -citrat;
Natriumacetat, Alkohol, Zucker;
Wasser;
Kalium-, Natrium-, Ammoniumchlorid;
Natriumchlorat, -nitrat, -bromid.

Es ist bemerkenswert, dass einzelne Lösungen eine geringere, andere eine stärkere Quellung als Wasser bewirken.

Weitere Versuche über das Verhältnis des aufgenommenen Salzes und Wassers ergaben, dass die Konzentration in der Lösung und in der Gallerte mit der Zeit gleich zu werden bestrebt sind. Die in gegebener Zeit aufgenommene Wassermenge wächst anfangs mit der Konzentration der Salzlösung, und nimmt hernach bei weiterer Steigerung derselben ab. Ein Versuch, bei welchem dieselbe dünne Leimplatte einmal in Wasser, nach dem Trocknen in Kochsalzlösung und nach dem Auswaschen und Trocknen wieder in Wasser quellen gelassen wurde, erwies, dass die Quellung in Kochsalzlösung nicht nur schneller, sondern auch bis zu einem höheren Maximum erfolgt, als in Wasser.

Zucker zeigte nur einen geringen Einfluss; sehr verdünnter Alkohol ergab ein etwas höheres Maximum als Wasser, konzentrierterer ein niedrigeres. Farbstoffe werden sehr stark aufgenommen.

Der Verf. führt diese Erscheinungen auf „Anziehungskräfte" zwischen den drei beteiligten Stoffen, Leim, Salz und Wasser, zurück und rechnet sie zu der Gruppe von Erscheinungen, für deren Ursache er die vom Ref. benutzte Bezeichnung „mechanische Affinität" in Vorschlag bringt. Weitere Versuche wurden mit Tierblase und Salzlösungen ausgeführt und ergeben gleichfalls sehr grosse Unterschiede im Maximum der aufgenommenen Flüssigkeit; bestimmte Regelmässigkeiten lassen sich nicht hervorheben.

Zum Schluss entwickelt der Verf. einige physiologische Gesichtspunkte.

W. O.

Bücherschau.

Goethes naturwissenschaftliche Schriften. Herausgegeben im Auftrage der Grossherzogin Sophie von Sachsen. 1. Band. Zur Farbenlehre. Weimar, H. Böhlau, XL und 399 Seiten. Preis: ℳ 4.40.

In der bekannten, mit äusserster Sorgfalt hergestellten Ausgabe von Goethes Werken erscheint hier der erste, didaktische Teil der Farbenlehre in getreuem Abdruck von J. Kalischer bearbeitet und mit einem ausgiebigen Variantenverzeichnis versehen. Ein empfehlendes Wort hierzu erscheint überflüssig; jedem Naturforscher, der seine Wissenschaft aus allgemeineren Gesichtspunkten ansieht, wird dieses merkwürdige Dokument eine Quelle der Anregung und Fortbildung in irgend einem Sinne sein. *W. O.*

Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen.

Abhandlung I.

Die Dampftensionen der homologen Reihe der Fettsäuren.

Von

G. C. Schmidt.

(Mit einer Figur im Text.)

Dalton[1]) hatte im Jahre 1801 aus seinen Versuchen über die Spannkräfte der Dämpfe einer Anzahl von Flüssigkeiten das Gesetz ableiten zu können geglaubt, dass allen Substanzen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, eine übereinstimmende Dampftension zukäme.

Gegen dies Gesetz erhob sich ein begründeter Widerspruch. Joh. Tobias Mayer[2]) wiederholte die Versuche Daltons mit Wasser und Äther in der ausgesprochenen Absicht, diese auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Die grossen Unterschiede, die er beim Vergleichen seiner Zahlen mit den von dem Daltonschen Gesetz verlangten fand, führten ihn zu dem Schluss, dass das Gesetz nicht richtig sein könne[3]). Zu dem gleichen Resultat gelangten Schmidt[4]) in Giessen, Munke[5]), Ure[6]), Despretz[7]), Avogadro[8]) und andere. Schliesslich fand die Frage ihre vollständige Erledigung durch die zahlreichen Spannkraftsmessungen Regnaults[9]), aus denen auf das bestimmteste hervorging, dass die Dampfdruckkurven für jede Flüssigkeit verschieden und keineswegs parallel sind, wie sie nach Dalton hätten sein müssen.

---

[1]) Mem. of the literary and philos. society of Manchester 5, 550.

[2]) Göttingen, Comment. Vol. I. Commentatio de lege vis elasticae vaporum. Auctore J. Tob. Mayer 1809.

[3]) Dieser Schluss, den Mayer aus seinen Versuchen über die Spannkräfte des Wassers und Äthers zog, ist nicht richtig, da, wie aus den genauen Versuchen Regnaults hervorgeht, das Daltonsche Gesetz für diese beiden Körper gültig ist.

[4]) Handb. der Naturlehre 1, 296. [5]) Phys. Abhandl. Giessen, 195. 1816. [6]) Philos. Trans. 1818. 338. [7]) Ann. de Chim. 16, 105. [8]) Torino Mem. Acad. 36, 215. [9]) Mém. de l' Academie 21 und 26.

Die Untersuchungen Regnaults erstreckten sich auf anorganische und organische Körper, Körper, welche die grösste Verschiedenheit in Bezug auf alle physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen; da die Möglichkeit noch vorlag, dass die Daltonsche Regel für Substanzen von ähnlicher Natur gültig sei, so untersuchte Landolt[1]) die Dampftensionen der homologen Reihe der fetten Säuren $CH_2O_2 - C_5H_{10}O_2$. Als Ergebnis seiner Arbeit fand Landolt, dass bei niederen Drucken die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckunterschieden entsprechen, weitaus nicht konstant sind, sondern mit steigender Temperatur zunehmen. Von 760 mm ab werden dagegen die Temperaturdifferenzen konstant und bleiben so bis zu dem stärksten Druck von 1160 mm. Für Drucke in der Nähe des gewöhnlichen Atmosphärendrucks kann also das Daltonsche Gesetz bei diesen homologen Verbindungen als zutreffend angesehen werden.

Ein ähnlicher Schluss lässt sich aus den zahlreichen Dampfspannungsbestimmungen O. Schumanns[2]), die sich auf die homologen und metameren Ester der Fettsäurereihe beziehen, entnehmen.

Als letzter, der die Dampfdrucke von Flüssigkeiten in Bezug auf die Daltonsche Regel prüfte, ist Georg W. A. Kahlbaum[3]) zu nennen. Seine Versuche erstrecken sich auf eine grosse Anzahl von Körpern, die den verschiedensten Klassen chemischer Verbindungen angehören. Die Daltonsche Regel fand er nicht bestätigt.

Trotzdem also das Daltonsche Gesetz von allen Forschern, welche sich mit Spannkraftsmessungen beschäftigt haben, widerlegt worden ist, hat es sich bis auf den heutigen Tag in einem gewissen Ansehen erhalten; die meisten Lehrbücher der Physik teilen das Gesetz mit dem Bemerken mit, dass es falsch sei, anstatt es mit Schweigen zu übergehen.

Dass das Daltonsche Gesetz keine allgemeine Gültigkeit besitzt, ist bewiesen, ob es aber trotz der vielen Untersuchungen nicht für gewisse Körperklassen gültig ist, diese Frage kann nach meiner Meinung als endgültig entschieden nicht betrachtet werden. Vergleicht man nämlich die Tensionsbestimmungen, welche von verschiedenen Forschern z. B. an der homologen Reihe der fetten Säuren angestellt worden sind, so ergiebt es sich, dass die Dampfspannungen so stark voneinander abweichen, dass es vollständig unstatthaft ist, daraus irgend einen Schluss

[1]) Lieb. Ann. Supplb. **6**, 129.
[2]) Wied. Ann. **12**, 40. 1881.
[3]) Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig 1885.

in Bezug auf die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Daltonschen Regel zu ziehen. Wie gross die Differenzen sind, geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle I.[1])

Druck in mm	Landolt Temperatur	Kahlbaum Temperatur	Richardson Temperatur
	Ameisensäure		
5	—	—	—
10	—	—	—
15	—	—	7·7
20	11 6	19·9	12·8
25	15·7	22·0	16·8
30	19·2	23·7	20·0
35	22·1	25·6	22·8
40	24·7	27·3	25·7
45	27·2	29·1	28·3
50	29·3	30·7	30·3
760	100·0	100·6	101·5
	Propionsäure		
10	24·1	—	40·9
15	34·0	—	48·4
20	41·1	55·4	53·8
25	46·5	59·0	58·1
30	51·0	62·8	61·5
35	55·0	65·7	64·6
40	58·3	68·0	67·4
45	61·4	70·0	69·6
50	64·2	71·6	71·7
760	139·6	139·4	140·4
	Essigsäure		
5	—	—	5·0
10	6·0	—	17·2
15	14·8	—	24·8
20	21·3	—	30·1
25	26·5	—	34·2
30	30·8	—	37·4
35	34·5	—	40·3
40	37·7	—	43·0
45	40·6	—	45·5
50	43·2	—	47·9
760	119·2	—	119·4
	Buttersäure		
10	28·9	63·6	60·2
15	40·8	68·7	69·0
20	49·3	73·0	73·9
25	55·8	76·9	78·0
30	61·3	80·5	81·6
35	66·5	83·2	84·8
40	70·0	85·9	87·6
45	73·5	87·8	90·1
50	76·7	90·3	92·3
760	162·8	161·5	161·2
	Isovaleriansäure		
10	34·7	71·8	72·4
15	46·8	78·5	79·6
20	56·0	83·7	85·1
25	63·2	88·4	89·5
30	69·1	91·6	93·2
35	73·9	94·6	96·1
40	78·2	97·0	98·6
45	82·0	99·8	100·9
50	85·9	100·7	103·0
760	175·6	173·7	176·2

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Differenzen zwischen den Zahlen Landolts einerseits und Kahlbaums und Richardsons andererseits recht beträchtlich, besonders bei der Isovaleriansäure, bei 10 mm Druck fast 40°, bei 5 mm fast 60°. Bei solchen Differenzen lässt sich aber ein Gesetz weder bestätigen noch widerlegen. Aus den Resultaten Landolts geht auf das unzweideutigste hervor, dass bei

[1]) Diese Tabelle habe ich einer Arbeit Kahlbaums entnommen: Über Dampftemperaturen bei vermindertem Druck. Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel. VIII. Bd. 2. Heft. Die Zahlen Richardsons stammen aus seiner Inaug.-Dissert. (Freiburg): On the Determination of vapour pressures of Organic Alcohols and Acids. Bristol 1886.

niedrigen Spannungen die Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen ungleich sind und mit der Schwerflüchtigkeit der Substanz wachsen, während aus den Zahlen Richardsons der Schluss gezogen werden muss, dass die Daltonsche Regel für die homologe Reihe der Fettsäuren ungefähr gültig ist. Da die Tensionsbestimmungen Richardsons für Ameisensäure mit denen Landolts und für die übrigen Säuren mit denen Kahlbaums genügend übereinstimmen, so sind sie unzweifelhaft die zuverlässigsten. Es war daher anfangs meine Absicht, auf Grund dieser Zahlen die ungefähre Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes für die homologe Reihe der Fettsäuren zu beweisen, da ich aber hoffte, durch eine erneuerte sorgsame Untersuchung Werte zu erhalten, welche die Richtigkeit der Daltonschen Regel in aller Strenge bestätigen würden, so sah ich mich veranlasst, diesen Gegenstand nochmals zu bearbeiten. Bevor ich jedoch Methode und Resultate mitteile, sei eine kurze Kritik der einschlägigen Arbeiten gestattet.

Die Untersuchung Landolts gehört nach Anlage und Ausführung zu den besten Arbeiten, die wir besitzen; mit grösster Sorgfalt hat Landolt alle angewandten Apparate geprüft, Rechnungsmethoden, Korrektionstabellen u. s. w. eingehend untersucht, so dass die von ihm erhaltenen Resultate scheinbar zu den besten und unanfechtbarsten gehören, die über diesen Gegenstand existieren. Nur eine Fehlerquelle hat Landolt übersehen, und diese wird wohl die grossen Differenzen zwischen seinen Beobachtungen und denen der anderen Forscher bewirkt haben. Bekanntlich benutzte Landolt zwei Apparate, um die Tensionen der Säuren zu bestimmen; der erste für Temperaturen bis 80° bestand im wesentlichen aus zwei in derselben Quecksilberwanne stehenden Barometern, von denen eines eine kleine Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit enthielt. Die Differenz der Quecksilberhöhen in beiden Barometern gab die Tension. Um die Barometer zu füllen, wandte Landolt folgendes Verfahren an: nachdem er von den Innenwänden des Rohres alle Feuchtigkeit entfernt, hob er durch Pumpen das Quecksilber in dem Rohre in die Höhe, stellte das Vakuum so vollständig wie möglich her, und schmolz schliesslich die Kapillare, welche die Verbindung zwischen Pumpe und Barometer herstellte, mittelst eines Gaslötrohres zu. Ein zweites Barometer, welches während der ganzen Untersuchung den Luftdruck anzeigte, wurde auf die nämliche Weise behandelt. Nachdem es getrocknet worden war, wurde das Quecksilber in derselben soweit emporgepumpt, dass es genau auf gleiche Höhe, wie im andern Barometerrohr, zu stehen kam. „Ob die so entstandenen Barometer vollständig luftfrei waren oder nicht, blieb

sich gleichgültig," meint Landolt. Das ist aber nicht der Fall. Sobald irgend eine luftfreie (oder auch nicht luftfreie) Flüssigkeit in ein nicht ausgekochtes Barometer emporsteigt, reisst sie von den Wänden beträchtliche Mengen Luft mit sich empor, so dass die Differenz der Quecksilberstände beider Barometer keineswegs der Tension der betreffenden Flüssigkeit entspricht, sondern vielmehr der Tension vermehrt um den Druck der mitgerissenen Luft. Ich habe nach derselben Methode wie Landolt ungefähr ein Dutzend Barometer hergestellt, aber kein einziges erhalten, an dem direkt die Tension abgelesen werden konnte. Da Landolt für dieselben Temperaturen stärkere Drucke gefunden hat, als die übrigen Beobachter, so liegt die Vermutung nahe, dass die Säuren stets Luft von den Wänden mit emporgerissen haben. Sollte diese Erklärung der Differenzen zwischen den Beobachtungen Landolts und denen der anderen Forscher richtig sein, dann bleibt rätselhaft die sehr gute Übereinstimmung der Tensionszahlen Landolts für Wasser mit den von Regnault und Magnus erhaltenen, und ferner der Umstand, dass bei der Prüfung beide Apparate übereinstimmende und anschliessende Resultate lieferten. In diesen Fällen müssen die Barometer zufälligerweise luftfrei gewesen sein.

Die Differenzen zwischen den Beobachtungsreihen der obengenannten Forscher lassen sich auch durch die Verschiedenheit der angewandten Präparate erklären. Selbst mit der grössten Sorgfalt hergestellte Präparate derselben Flüssigkeit weichen in ihren Tensionen häufig stark voneinander ab. So fand Regnault für verschiedene Präparate von Äthyläther[1]), ja für dasselbe Präparat, nachdem er es in einem luftleeren und zugeschmolzenen Gefäss hatte längere Zeit stehen lassen, ganz verschiedene Dampfspannungen; so erhielten ferner Landolt[2]) und Wüllner[3]) für Essigsäure und Methylalkohol andere Zahlen als Regnault. Da bekanntlich die geringsten Verunreinigungen einen grossen Einfluss auf die Tensionen von Flüssigkeiten ausüben — nach Tammann[4]) vermehrt beim Schwefelkohlenstoff ein Gehalt von 0·01% Wasser die Dampfspannung um 8 mm, beim Benzol ein Gehalt von 0·01% Wasser sogar um 12 mm — so mag dies der Grund der Differenzen zwischen den Resultaten Landolts, Kahlbaums und Richardsons sein; dass mir alle Barometer, die ich auf ähnliche Weise wie Landolt herstellte, missglückten, muss dann an der mangelhaften persönlichen Ausführung gelegen haben, obwohl ich mir nicht bewusst bin,

---

[1]) Mém. de l'Academie **26**, 375. [2]) Lieb. Ann. Supplb. 1868.
[3]) Pogg. Ann. **129**. [4]) Wied. Ann. **32**.

dass ich irgend einen Fehler bei der Herstellung gemacht habe, noch dass ich es an Sorgfalt habe fehlen lassen.

Während Landolt seine Resultate auf statischem Wege erhalten hat, haben Kahlbaum und Richardson nach der dynamischen Methode gearbeitet. Der Apparat von Kahlbaum ist nicht einwandsfrei, die wahren Siedepunkte sind in allen Fällen höher als die beobachteten, da die durch den Apparat streichende kalte Luft die Temperatur stets erniedrigt hat, doch sind die hierdurch entstandenen Fehler, wie ich mich selbst durch einige Versuche überzeugt habe, nicht bedeutend.

Die von Richardson beobachteten Siedepunkte sind ebenfalls zu niedrig, da die Korrektur für den aus dem Dampf herausragenden Faden des Thermometers vernachlässigt ist.

Solche kleinen Fehler, wie sie die beiden letztgenannten Forscher gemacht haben, kommen bei der Untersuchung der Tensionen organischer Substanzen kaum in Betracht, da Versuche mit dem gleichen Körper, vom gleichen Forscher angestellt, oft bedeutende Differenzen ergeben. So fand z. B. Regnault die Dampfspannung der Essigsäure:

mm	Versuch I	Versuch II	Differenz
7	10·4	13·5	3·1
8	12·5	15·5	3·0
9	14·4	17·5	3·1
10	16·0	19·1	3·1

Die Messungen Regnaults sind nach der statischen Methode ausgeführt worden, bei welcher nicht etwa Unregelmässigkeiten infolge Stossens der Flüssigkeit vorkamen; die Ursache der Differenzen wird wahrscheinlich darin zu suchen sein, dass die Essigsäure bei Versuch I etwas Wasser enthalten hat.

Die grossen Unterschiede zwischen den von Landolt und Kahlbaum gefundenen Zahlen hat den letzteren[1]) zu der Vermutung veranlasst, dass bei geringen Drucken die statische und dynamische Methode der Spannkraftsmessung verschiedene Resultate liefere, und dass es daher auch nicht erlaubt sei, aus der Tension den Siedepunkt und umgekehrt abzuleiten. Experimentell bestätigt wurde diese Ansicht durch O. Schumann[2]), der in einem eigens hierzu konstruierten Apparat sowohl den Siedepunkt als auch die Tension der normalen Buttersäure bestimmte und dabei dieselben Unterschiede fand, wie sie Kahlbaum aus Landolts und seinen Beobachtungen abgeleitet hatte.

[1]) Siedetemperatur und Druck 134.
[2]) Deutsche chem. Ges. 18, 2085.

Schumann schliesst hieraus, dass in der That zum Sieden eine höhere Temperatur erforderlich sei, als diejenige sein würde, welche dem Druck des auf der Flüssigkeit ruhenden gesättigten Dampfes entspricht. Der Dampf trete deshalb überhitzt aus, könne sich aber nicht so schnell verdichten, als dem herrschenden Druck entspräche, und bleibe deshalb eine Zeitlang überhitzt, bis er allmählich mit der Entfernung vom Siedegefäss in den gewöhnlichen Zustand übergehe. Es müsse mithin die Temperatur mit der Entfernung vom Siedegefäss abnehmen, trotzdem sein Druck keine Änderung erfahre. Schumanns experimentelle Angaben sind nicht richtig, und damit wird seinen theoretischen Betrachtungen der Boden entzogen[1]). Die statische und dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung geben übereinstimmende Resultate, wie Herr Dr. Kahlbaum in Gemeinschaft mit mir[2]) durch Messungen am Wasser, Quecksilber und an der Isovaleriansäure bewiesen. Des weiteren wird es im Verlauf dieser Arbeit noch genugsam aus den mitzuteilenden Zahlen hervorgehen. Zu einer Besprechung derselben, sowie zu der Beschreibung der von mir angewandten Methoden und Apparate soll nunmehr übergegangen werden.

Apparate und Methoden.

Zu den Spannkraftsmessungen sind zwei verschiedene Apparate benutzt worden, die beide so eingerichtet waren, dass sie mit kleinen Mengen Flüssigkeiten zu arbeiten erlaubten. Der eine war für Versuche, die nach der statischen, der andere für solche, welche nach der dynamischen Methode ausgeführt werden sollten, bestimmt. Zu dem ersten Zweck wurde der von Georg W. A. Kahlbaum angegebene Tensionsapparat benutzt, dessen ausführliche Beschreibung ich hier unterlassen kann, da sie in den Berichten der Deutschen Chem. Ges.

---

[1]) Da Schumann sein Barometer nicht ausgekocht hat, so wird die emporsteigende Säure wahrscheinlich Luft von den Wänden mit emporgerissen haben. Übrigens ist sein Apparat äusserst unzweckmässig. Da nämlich der Dampf der erhitzten Flüssigkeit in dem Kolben auf das Barometer und auf die kochende Flüssigkeit selbst drückt und die Menge des Dampfes abhängig ist von der entwickelten Hitze, so kann nur bei ganz konstantem Gasdruck der Druck im Apparat und damit auch die Temperatur des Dampfes konstant sein. Beim Quecksilber habe ich mit dem Apparat von Schumann Resultate erhalten, welche einigermassen mit den Regnaultschen Zahlen übereinstimmten; bei der Untersuchung der Siedepunkte des Wassers stiess die Flüssigkeit so stark, dass jede Möglichkeit einen Siedepunkt zu beobachten ausgeschlossen ward.

[2]) Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel, Band 9, Heft 2.

19, 2954 enthalten ist. Er bestand im wesentlichen aus einem cylindrischen Vorheizkasten, der mit einem kupfernen Wasserbade durch eine doppelte Rohrleitung verbunden war. In dem kupfernen Wasserbade, welches auf der Vorder- und Rückseite mit abnehmbaren Spiegelglasscheiben geschlossen war, befanden sich die Barometerrohre, welche eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz enthielten. Die Differenz der Höhe des Quecksilbers des Barometers und eines Normalbarometers von Fuess gab nach den nötigen Korrektionen die Tension. Die Herstellung vollkommen luftfreier Barometer war mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Nach mehrmaligen Versuchen erwies sich die Methode von Landolt, durch Pumpen das Quecksilber in die Höhe zu heben und das Vakuum so vollständig wie möglich herzustellen, aus den oben mitgeteilten Gründen als unzureichend Ebenso wenig gelang es durch Hineindestillieren von luftfreiem Quecksilber in eine evakuierte Röhre, alle Luft aus dem Rohr zu entfernen; obwohl kein Bläschen zu sehen war und das Barometer wie ein vollkommener Spiegel aussah, riss die Säure, sobald sie durch das Quecksilber in das Barometerrohr in die Höhe stieg, kleine Luftbläschen mit, welche in der Vakuumkammer einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Höhe der Quecksilbersäule ausübten. Vollkommen luftfreie Barometer herzustellen gelang auf die folgende Weise. Ein Barometerrohr, das oben in einer kleinen Kugel endete, wurde, nachdem es tagelang mit Wasser ausgekocht und darauf mit Salpetersäure, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther behandelt worden war, an die Luftpumpe angeschmolzen. Um zunächst die Innenwände des Rohrs von aller Feuchtigkeit zu befreien, wurde ungefähr 30mal abwechselnd ausgepumpt und abwechselnd durch die Trockenapparate, welche Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid enthielten, langsam Luft einströmen gelassen. Nach allen diesen Vorsichtsmassregeln wurde reines, trockenes, luftfreies Quecksilber unter fortwährendem Auskochen und Pumpen in das Barometerrohr hineindestilliert. Riss die Flüssigkeit, deren Tension bestimmt werden sollte, beim Emporsteigen noch eine oder zwei Luftblasen mit in die Höhe, so wurden dieselben durch Neigen des Barometers in die oben angeschmolzene Kugel gedrängt und die Kugel dann abgeschmolzen. Da die Tension bei den so hergestellten Barometern die gleiche war, ob man bei grosser oder kleiner Vakuumkammer beobachtete, so waren dieselben offenbar vollkommen luftfrei. Die Barometer tauchten mit ihrem offenen Ende in hohe Quecksilbercylinder; es hat dies den grossen Vorteil, dass man durch Zugiessen oder Abfüllen von Quecksilber die Vakuumkammer beliebig vergrössern oder verkleinern

kann, und so leicht feststellen, ob das Barometer Luft enthält oder nicht[1]).

Die grossen Schwierigkeiten, welche mit der Untersuchung der Dampfspannung von Flüssigkeiten nach der statischen Methode verbunden waren, haben mich veranlasst, nur die Dampfdrucke der Isovaleriansäure nach dieser Methode zu bestimmen, die Tensionen der übrigen fetten Säuren habe ich auf dynamischem Wege gewonnen.

Der angewandte, äusserst einfache Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. In den Hals des Siedekolbens *A* von ca. 150 ccm Inhalt ist ein Glasrohr *B* angeschmolzen, das an seinem oberen Ende durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen wird. Da die Glasschliffe nie vollkommen luftdicht schliessen und von der Anwendung von Fett abgesehen werden musste, so wurde eine bei Quecksilberpumpen gebräuchliche Verschlussmethode angewandt; der Hals des Siederohrs nämlich wurde trichterförmig erweitert und durch Umgiessen mit Quecksilber vollkommen gedichtet. An dem Stöpsel war ein Haken angebracht, an dem das die Dampftemperatur des siedenden Körpers anzeigende Thermometer hing. Das Siederohr war in seinem unteren Ende offen gelassen und bei *c* mit zwei Öffnungen versehen, damit der Dampf sich nicht in dem äusseren Dampfmantel staute. An *B* war seitlich ein Rohr *E* angeblasen, das bei *F* sich ┳-artig verzweigte derart, dass der untere Teil mit dem Kolben in Verbindung stand, während der obere zu einem Liebigschen Kühler führte. Auf dem Kühler war mittelst Glasschliffes ein grosser tubilierter Kolben, der ebenfalls gekühlt werden konnte, luftdicht befestigt. Um den Druck während des Siedens konstant zu halten, war nach dem Vorgang Regnaults zwi-

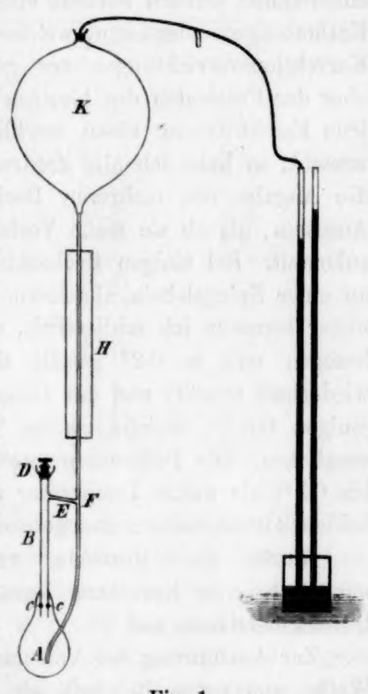


Fig. 1.

[1]) Diesen Teil der Untersuchung hat Herr Dr. Kahlbaum gemeinschaftlich mit mir ausgeführt. Die Einzelheiten, welche ich hier übergehe, sind enthalten in einem Aufsatz von Kahlbaum und mir: „Über die statische und dynamische Methode der Spannkraftsmessung." Verhandl. der naturf. Ges. zu Basel, Bd. 9, Heft 2.

schen dem Kolben K und dem Barometer eine grosse Flasche von ca. 12 Liter Inhalt eingeschaltet (in der Zeichnung weggelassen). Die Differenz zweier Barometer, welche in derselben Quecksilberwanne standen, und von denen eines mit dem Apparat in Verbindung stand, gab den im Apparat herrschenden Druck. Das Barometer war von mir selbst hergestellt durch mehrmaliges Auskochen von sorgfältig gereinigtem Quecksilber; nach dem Aufrichten haftete das Quecksilber am Glase und konnte erst nach heftigem Schütteln davon getrennt werden. Beide Barometerrohre hatten gleichen Durchmesser; Fehler wegen der Kapillarerhebung des Quecksilbers waren daher ausgeschlossen. Die Höhen der Quecksilberstände wurden mittelst eines von Staudinger & Co. verfertigten Kathetometers abgelesen, welches $^1/_{20}$ mm angab, und mit den nötigen Korrektionsvorrichtungen zur genauen Einstellung versehen war. Da aber der Fussboden des hiesigen Laboratoriums von Holz ist und daher jede Erschütterung einen merklichen Einfluss auf die Ablesungen verursacht, so habe ich alle Zahlen auf eine Dezimale abgerundet; durch die Angabe von mehreren Dezimalen erwecken die Zahlen nur den Anschein, als ob sie mehr Vertrauen verdienen, als ihnen thatsächlich zukommt. Bei einigen Beobachtungsreihen wurden die Barometerhöhen an einer Spiegelskala abgelesen. In Betreff der angewandten Thermometer bemerke ich schliesslich, dass dieselben von Gerhardt in Bonn bezogen und in 0·2° geteilt sind; ihre Fundamentalpunkte wurden wiederholt geprüft und der Gang des Quecksilberfadens innerhalb derjenigen Grade, welche zweien Thermometern gemeinschaftlich waren, verglichen. Die Differenzen zweier Thermometer waren äusserst gering, bis 0·3°; als wahre Temperatur wurde das arithmetische Mittel der von beiden Thermometern angegebenen Temperaturen gewählt.

Ausser dieser Korrektur war an den direkt abgelesenen Zahlen nur noch eine Korrektur anzubringen, nämlich die Reduktion der Quecksilberstände auf 0°.

Zur Ausführung der Versuchsreihe wurde trockene, chemisch reine Watte, von deren Reinheit ich mich jedesmal überzeugte, durch das Siederohr in den Kolben A gebracht, und darauf der Apparat behufs Entfernung der feuchten Luft mehrere Male abwechselnd ausgepumpt und abwechselnd trockene Luft einströmen gelassen. Darauf wurde die Watte mit der betreffenden Flüssigkeit, deren Tension bestimmt werden sollte, gut getränkt, und nachdem der Apparat ausgepumpt worden war, das Öl- oder Sandbad, in dem sich der Kolben befand, erwärmt. Sobald die Temperatur des Dampfes konstant geworden war, wurden mittelst des Kathetometers die Höhen der Quecksilbersäulen beider Barometer

abgelesen. Während dieser Zeit hielt sich die Temperatur des Dampfes gewöhnlich ganz konstant; war sie gefallen oder gestiegen, so betrug die Differenz selten mehr als 0·2°, als Siedetemperatur wurde dann das arithmetische Mittel beider Ablesungen genommen.

Zur Prüfung des Apparats wurden einige Bestimmungen der Spannkraft des Wasserdampfes gemacht. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate mit denjenigen von Regnault verglichen.

Tabelle II.

Temperatur des Ölbades	Temperatur des Dampfes	Spannkraft	Spannkraft nach Regnault	Differenz
42°	16·6	14·13	14·03	0·10
49°	18·1	15·40	15·43	0·03
53°	19·5	16·75	16·83	0·08
61°	21·8	19·52	19·39	0·13
69°	24·0	22·36	22·15	0·21
69°	26·7	26·08	26·01	0·07
72°	29·4	30·32	30·44	0·12
75°	33·6	38·60	38·65	0·05
77°	37·9	49·29	48·99	0·30
83°	41·3	58·37	58·80	0·43
86°	44·6	69·82	69·90	0·08
89°	48·1	83·65	83·61	0·04
95°	53·8	110·65	110·89	0·24
103°	59·3	144·06	144·10	0·04
109°	66·2	198·11	197·42	0·69
115°	74·7	285·02	285·15	0·13
119°	86·2	452·83	454·00	1·17
126°	92·5	577·65	577·44	0·21
129°	96·7	676·92	674·46	2·46
135°	100·2	765·27	765·47	0·20

Die Tabelle zeigt zunächst, dass die statische und dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung übereinstimmende Resultate liefern, und ferner, dass der Apparat zu genauen Messungen wohl geeignet ist. Die Übereinstimmung der Zahlen mit den von Regnault erhaltenen ist eine sehr gute; die Differenzen, welche bald positiv, bald negativ sind, rühren von Beobachtungsfehlern her, und nicht von einem Fehler, der dem Apparat etwa anhaftet.

Doch darf ich nicht verschweigen, dass der Apparat, so wie ich ihn benutzte, noch einen kleinen Mangel besass, nämlich den, dass der Druck während des Siedens sich nicht ganz konstant hielt, wie folgende Tabelle zeigt.

Aus Tabelle III geht auf das deutlichste hervor, dass, sobald die Temperatur des Ölbades erhöht wird, auch der Druck im Apparat zunimmt, und zwar entspricht einer Temperaturerhöhung von ca. 20°

Tabelle III.

Temperatur des Salzbades	Temperatur des Dampfes	Spannkraft	Spannkraft nach Regnault
120°	85·1°	434·72	434·89
141°	85·1°	434·85	434·89
163°	85·1°	434·97	434·89
180°	85·1°	435·16	434·89
200°	85·1°	435·23	—
220°	85·1°	435·46	—
60°	20·6°	18·00	18·02
80°	20·7°	18·08	18·13
112°	20·8°	18·20	18·24
136°	20·9°	18·26	18·35
170°	21·0°	18·46	18·47
200°	21·1°	18·63	18·58
240°	21·2°	18·72	18·69

eine Steigerung des Druckes von 0·1 mm. Durch Einschaltung einer noch grösseren Flasche suchte ich diesen Fehler zu beseitigen; da ich aber nur mit einer kleinen Sprengelschen Pumpe auspumpte und das Evakuieren daher ausserordentlich viel Zeit beanspruchte, kehrte ich wieder zu der ursprünglichen Anordnung zurück. Durch Regulieren der Flamme gelang es mit Leichtigkeit, während beliebiger Zeit die Temperatur des Ölbades innerhalb einiger Grade zu halten, so dass ich sowohl die Temperaturen als auch die zugehörigen Drucke mit aller Sicherheit messen konnte.

Zur Interpolation der Spannkräftebestimmungen habe ich die von Biot angegebene, von Regnault benutzte Formel angewandt:

$$\log E = a + b\alpha^{t} + c\beta^{t_1}.$$

Da sich meine Beobachtungen nur auf eine Atmosphäre beschränken, so kann das letzte Glied vernachlässigt werden, und es resultiert die einfachere Formel: $\log E = a + b\alpha^{t} = y.$

Die Beobachtungen wurden in ein Koordinatennetz eingetragen, bei welchem jeder Teilstrich der Abscisse 0·2° C. Temperatur, jeder Teilstrich der Ordinate 0·5 mm Spannkraft repräsentierte. Durch die Beobachtungspunkte wurde eine Kurve gezogen, so dass sie möglichst viele derselben berührte, und aus dieser die Spannkräfte für drei gleich weit abstehende Temperaturen entnommen, die dann zur Berechnung der Konstanten der Interpolationsformel a, b, α dienten. Die Konstanten ergeben sich aus den folgenden Formeln:

$$\alpha = \sqrt[t_2 - t_1]{\frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1}} \qquad b = \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1} - 1} \cdot \frac{1}{\alpha^{t_1}}$$

$$a = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1} - 1}.$$

Bei der Berechnung der Konstanten habe ich mir die grösste Mühe gegeben, um Formeln zu erhalten, welche die Siedekurven mit grosser Genauigkeit ausdrücken. In den nachfolgenden Tabellen habe ich mit den beobachteten die berechneten Spannkräfte zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen beiden ist in den meisten Fällen recht gut. Die Abweichungen, welche bei höheren Drucken zwischen den beobachteten und berechneten Spannkräften vorhanden sind, rühren davon her, dass kleine Fehler in der Temperaturbestimmung grossen Abweichungen des Druckes entsprechen.

In Betreff der angewandten Substanzen bemerke ich schliesslich, dass alle angewandten Präparate von mir käuflich erworben und einer sorgfältigen Reinigung unterzogen worden sind, die im speziellen Teil genauer beschrieben werden wird. Zum Fraktionieren wurde ein Linnemannsches Destillationsrohr benutzt, an welches nahe dem oberen Ende eine zur Aufnahme des Thermometers dienende Kugel angeblasen war.

Dampftensionen der Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

Ameisensäure.

Präparat A.

Das zu den Versuchen benutzte Präparat war von Schering bezogen. Nach dem Entwässern mittelst Phosphorsäureanhydrid wurde es durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und darauf über Phosphorsäureanhydrid der fraktionierten Destillation unterworfen. Siedepunkt 100·5°, Barometerstand 760·1 mm.

I. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
19·1°	29·7 mm	29·8 mm	67·7°	254·6 mm	253·3 mm
33·6°	60·5 „	60·7 „	80·1°	393·9 „	394·8 „
37·3°	72.6 „	72·2 „	82·3°	424·6 „	425·6 „
41·8°	88·6 „	88·3 „	85·9°	479·5 „	479·9 „
45·8°	105·9 „	105·2 „	87·5°	506·1 „	505·8 „
49·2°	121·0 „	121·7 „	90·0°	546·8 „	548·5 „
52·9°	141·8 „	141·9 „	93·6°	614·8 „	614·9 „
57·5°	171·5 „	171·0 „	96·2°	668·6 „	666·7 „
64·1°	221·4 „	221·2 „	98·5°	718·1 „	715·3 „

II. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
12·0°	20·2 mm	20·5 mm	54·5°	150·5 mm	151·5 mm
14·1°	22·7 „	23·0 „	59·1°	182·0 „	182·2 „
16·5°	26·0 „	26·1 „	62·8°	211·5 „	210·4 „
21·9°	34·3 „	34·4 „	66·7°	244·6 „	244·1 „
25·2°	40·9 „	40·6 „	74·2°	319·7 „	321·2 „
35·0°	65·0 „	64·9 „	83·6°	448·1 „	444·6 „
42·3°	90·6 „	90·3 „	84·1°	452·0 „	452·1 „
47·1°	111·9 „	111·3 „	90·0°	542·3 „	548·5 „
52·0°	135·9 „	136·8 „	94·1°	624·3 „	624·6 „

Aus den obigen Beobachtungen wurden mit Hinzunahme der Siedepunktsbestimmung durch graphische Interpolation folgende Werte ermittelt, welche zur Berechnung der Konstanten der Formel

$$\log E = a + b\alpha^t$$

dienten:

T	E
10	18·4
55·3	156·5
100·6	762

$$t = T - 10$$

$$\log \alpha = 0{\cdot}997106 - 1$$

$$b = -3{\cdot}56806 \quad \log b = 0{\cdot}552433$$

$$a = 4{\cdot}832878$$

T	E	T	E	T	E
10°	18·4 mm	45°	101·6 mm	75°	330·4 mm
15°	24·1 „	50°	125·8 „	80°	393·4 „
20°	31·3 „	55°	154·6 „	85°	465·8 „
25°	40·2 „	60°	188·7 „	90°	548·5 „
30°	51·3 „	65°	228·9 „	95°	642·4 „
35°	64·9 „	70°	275·8 „	100°	748·4 „
40°	81·5 „				

Präparat B.

Das Präparat war von Kahlbaum in Berlin bezogen und wurde auf dieselbe Weise gereinigt, wie Präparat A. Leider hatte ich versäumt, den Schmelzpunkt der untersuchten Säure festzustellen, nachträgliche Versuche ergaben 7·8 (Berthelot 8·6, Landolt-Börnstein Tab.), doch ist es immerhin möglich, dass die Ameisensäure in der Zwischenzeit etwas Wasser angezogen hat. Siedetemperatur 100·4°, Barometerstand 759·0.

I. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
15·7°	26·4 mm	26·3 mm	51·0°	131·6 mm	132·5 mm
15·8°	26·4 „	—	63·1°	213·6 „	—
23·2°	38·2 „	38·3 „	67·3°	250·1 „	250·2 „
25·5°	42·6 „	—	71·6°	292·8 „	—
30·9°	55·6 „	55·2 „	73·8°	318·1 „	316·6 „
31·5°	56·7 „	—	79·8°	391·7 „	—
38·4°	77·1 „	77·5 „	87·9°	513·4 „	512·3 „
40·3°	83·9 „	—	92·7°	597·9 „	—
42·6°	93·0 „	93·1 „	95·1°	640·1 „	644·6 „
47·5°	114·7 „	—			

II. Beobachtungsreihe.

12·4°	22·0 mm	22·2 mm	66·4°	241·6 mm	242·0 mm
13·4°	23·2 „	—	75·1°	331·9 „	—
25·6°	42·9 „	43·0 „	78·5°	374·0 „	373·6 „
29·2°	50·3 „	—	82·0°	422·1 „	421·1 „
32·4°	59·0 „	59·4 „	84·2°	454·2 „	—
34·2°	63·8 „	—	89·5°	540·1 „	—
37·2°	73·8 „	73·5 „	90·3°	556·0 „	553·8 „
46·6°	110·2 „	—	96·3°	669·4 „	—
50·9°	132·0 „	132·0 „	96·8°	679·5 „	679·6 „
56·7°	167·4 „	—			

Zur Berechnung der Konstanten sind aus der Beobachtungskurve folgende Werte entnommen worden:

T	E
10	19·6
55·3	157·7
100·6	763·2

$$t = T - 10$$

$$\log \alpha = 0{\cdot}997321$$

$$b = -3{\cdot}71457 \quad \log b = 0{\cdot}569909$$

$$a = 5{\cdot}006826.$$

Mittelst dieser Konstanten wurden nachstehende Tensionen berechnet:

T	E	T	E	T	E
10°	19·6 mm	45°	103·2 mm	75°	330·6 mm
15°	25·4 „	50°	127·1 „	80°	393·4 „
20°	32·6 „	55°	155·8 „	85°	465·7 „
25°	41·7 „	60°	189·7 „	90°	548·4 „
30°	52·9 „	65°	229·6 „	95°	642·7 „
35°	66·5 „	70°	276·3 „	100°	749·5 „
40°	83·1 „				

Ein Vergleich der Siedekurven von Präparat A und B zeigt, dass beide parallel miteinander laufen. Die Differenz der Tensionen beträgt 1·2 mm für dieselbe Temperatur. Wahrscheinlich wird Präparat B beim Destillieren eine Spur Wasser angezogen haben.

Bestimmungen der Spannkraft der Ameisensäuredämpfe sind von Landolt, Kahlbaum und Richardson ausgeführt worden. In den folgenden Tabellen sollen die Resultate der verschiedenen Beobachter verglichen werden. Da Richardson seine Zahlen ebenso wie Kahlbaum auf gleiche Drucke bezogen hat, so habe ich aus der Formel des Präparats B die entsprechenden Zahlen berechnet.

Temperatur	Druck Landolt	Schmidt Präp. A	Präp. B
10°	18·4 mm	18·4 mm	19·6 mm
20°	31·4 „	31·3 „	32·6 „
30°	51·6 „	51·3 „	52·9 „
40°	82·3 „	81·5 „	83·1 „
50°	127·2 „	125·8 „	127·1 „
60°	191·2 „	188·7 „	189·7 „
70°	280·0 „	275·8 „	276·3 „
80°	399·8 „	393·4 „	393·4 „
90°	558·0 „	548·5 „	548·4 „
100°	762·0 „	748·4 „	749·5 „

Druck	Richardson	Präp. B	Druck	Richardson	Präp. B
10 mm	— 0·3°	— 2·3°	400 mm	82·8°	80·5°
50 „	31·0°	28·8°	500 „	89·5°	87·2°
100 „	46·9°	44·3°	600 „	94·5°	92·8°
200 „	63·1°	61·4°	760 „	101·9°	100·5°
300 „	74·1°	72·3°			

Die Zahlen von Kahlbaum habe ich in der Einleitung mitgeteilt, sie weichen beträchtlich von denen der anderen Beobachter ab.

Aus den Tabellen geht hervor, dass meine Zahlen für niedere Temperaturen sehr gut mit denen Landolts übereinstimmen, bei höheren Temperaturen sind die Differenzen grösser. Entnimmt man aus den gegebenen Zahlen die dem Druck 760 mm entsprechenden Siedepunkte, so ergiebt sich für die von Landolt benutzte Ameisensäure 99·9°, für die Richardsons 101·9°, für die meinige 100·5°. Welcher von den Siedepunkten der richtigere ist, dürfte schwer zu entscheiden sein, das Übereinstimmen der Siedepunkte der beiden von mir untersuchten Säuren spricht für die Richtigkeit meiner Beobachtungen; da aber Lan-

dolts Tensionszahlen auf das beste durch Konowalow[1]) bestätigt worden sind, so kann nur eine neue Versuchsreihe diese Frage entscheiden. Übrigens sind die Differenzen zwischen Landolts und meinen Zahlen so gering, dass sie bei der Untersuchung der Tensionen organischer Substanzen kaum in Betracht kommen.

Essigsäure.

Präparat A.

Das zu den Versuchen benutzte Präparat stammte aus der hiesigen Sammlung und war von Schering in Berlin bezogen. Dasselbe wurde durch zehnmaliges Auskrystallisieren von der grössten Menge Wassers befreit, darauf längere Zeit mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und schliesslich mehrere Male fraktioniert. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 16·7°, Siedepunkt 119·1° beim Barometerstand 759·5.

I. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
25·4°	15·4 mm	15·9 mm	73·8°	153·0 mm	153·2 mm
26·4°	16·8 „	—	75·9°	166·6 „	—
33·9°	24·8 „	24·9 „	86·3°	248·0 „	249·1 „
36·7°	28·9 „	—	88·6°	269·9 „	—
40·5°	34·6 „	34·6 „	92·1°	308·5 „	308·4 „
44·1°	41·3 „	—	97·5°	373·8 „	—
48·7°	51·6 „	51·4 „	99·7°	401·6 „	403·5 „
57·7°	77·5 „	—	105·3°	488·1 „	—
60·1°	86·9 „	86·1 „	114·2°	658·0 „	652·1 „
61·3°	90·7 „	—			

II. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
26·6°	16·9 mm	17·0 mm	66·5°	113·4 mm	—
29·2°	19·5 „	—	69·7°	129·0 „	129·6 mm
34·2°	25·3 „	25·3 „	80·1°	196·4 „	—
37·5°	29·9 „	—	84·1°	228·9 „	229·3 „
42·8°	38·9 „	38·8 „	91·4°	300·7 „	—
52·5°	61·3 „	—	96·4°	360·2 „	359·6 „
55·5°	70·0 „	70·2 „	100·7°	417·2 „	—
60·0°	85·9 „	85·7 „	101·9°	434·0 „	435·1 „
63·3°	98·5 „	98·9 „	107·8°	530·6 „	—

Aus der Siedekurve wurden zur Berechnung der Interpolationsformel folgende Werte entnommen:

[1])

Temp.	Druck (Konowalow)	Druck (Landolt)
17·5°	29·1 mm	27·8 mm
40·5°	85·5 „	83·1 „
59·7°	187·8 „	187·0 „
70·1°	280·2 „	279·1 „

Wied. Ann. 14, 44. 1881.

E	T
10	17
121	68·05
760	119·1

$$t = T - 17$$

$$\log \alpha = 0{\cdot}997404 - 1$$

$$b = 4{\cdot}1172 \quad \log b = 0{\cdot}614603$$

$$a = 5{\cdot}1172.$$

Aus dieser Formel wurden nachstehende Siedepunkte berechnet:

T	E	T	E	T	E
10°	6·7 mm	50°	54·6 mm	90°	285·7 mm
20°	11·8 „	60°	85·7 „	100°	407·7 „
30°	20·3 „	70°	131·1 „	110°	569·9 „
40°	33·8 „	80°	195·9 „	120°	781·3 „

Präparat B.

Das benutzte Präparat war von Kahlbaum bezogen; es wurde auf die nämliche Weise gereinigt, wie Präparat A. Siedepunkt 119° beim Barometerstand 754·3, Schmelzpunkt 16·7°.

I. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
32·2°	22·0mm	22·1 mm	85·3°	237·6 mm	237·7 mm
36·2°	27·3 „	—	90·1°	283·5 „	—
41·9°	36·2 „	36·2 „	92·4°	309·9 „	309·3 „
44·3°	40·7 „	—	98·2°	380·5 „	—
48·5°	50·0 „	49·8 „	99·7°	401·0 „	400·9 „
57·1°	74·4 „	—	103·4°	455·4 „	—
60·1°	84·1 „	84·6 „	108·5°	542·1 „	540·0 „
62·7°	94·9 „	—	113·4°	632·5 „	—
73·4°	147·6 „	148·9 „	115·1°	667·4 „	668·3 „
77·4°	173·8 „	—			

II. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
27·9°	17·3 mm	17·6 mm	72·8°	145·4 mm	—
29·1°	19·0 „	—	73·3°	148·5 „	—
40·7°	34·0 „	34·1 „	80·7°	198·6 „	199·2 mm
42·5°	37·3 „	—	84·9°	234·8 „	—
46·1°	44·5 „	44·4 „	88·3°	266·4 „	266·0 „
51·9°	58·6 „	—	94·3°	330·1 „	—
53·4°	62·9 „	62·6 „	101·6°	429·0 „	428·1 „
59·8°	83·9 „	—	106·0°	496·8 „	—
65·1°	106·1 „	105·2 „	106·2°	500·0 „	500·3 „
67·4°	116·2 „	—	115·2°	670·1 „	—

Zur Berechnung der Konstanten der Interpolationsformel dienten folgende Werte:

E	T
9·6	17
119	68
755	119

$$t = T - 17.$$

$$\log \alpha = 0{\cdot}997366 - 1$$

$$b = -4{\cdot}1093 \quad \log b = 0{\cdot}613767$$

$$a = 5{\cdot}09157.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen ist nachstehende, von 10 zu 10 Graden fortschreitende Tabelle berechnet worden:

T	E	T	E	T	E
10°	6·4 mm	50°	53·4 mm	90°	283·3 mm
20°	11·4 „	60°	84·3 „	100°	405·2 „
30°	19·7 „	70°	129·4 „	110°	567·2 „
40°	32·9 „	80°	193·8 „	120°	775·1 „

In den nachfolgenden Tabellen sollen die von mir erhaltenen Zahlen mit den von Landolt, Wüllner, Regnault und Richardson bestimmten verglichen werden. Regnault hat mehrere Präparate untersucht. Das erste war aus festem Eisessig durch teilweises Schmelzen und Entfernen der flüssigen Masse gewonnen (Präparat I). Um Spuren Wasser zu entfernen, wurde es zuerst einmal (Präparat II) und hierauf ein zweites Mal (Präparat III) über wasserfreie Phosphorsäure destilliert. Die Zahlen von Regnault und Wüllner habe ich Landolts Arbeit entnommen, da mir die Originalzahlen nicht zugänglich waren.

Temp.	Tension		Tension		Ramsay und Young[1])
	Landolt	Wüllner	Schmidt Präp. A	Präp. B	
10°	12·1 mm	—	6·7 mm	6·4 mm	6·34 mm
20°	18·9 „	19·0 mm	11·8 „	11·4 „	11·80 „
30°	29·1 „	30·5 „	20·3 „	19·7 „	19·90 „
40°	44·1 „	45·5 „	33·8 „	32·9 „	34·0 „
50°	66·0 „	72·0 „	54·6 „	53·4 „	56·2 „
60°	97·4 „	107·3 „	85·7 „	84·3 „	88·3 „
70°	142·0 „	155·2 „	131·1 „	129·4 „	137·1 „
80°	204·3 „	232·9 „	195·9 „	193·8 „	202·0 „
90°	290·6 „	346·7 „	285·7 „	283·3 „	292·8 „
100°	408·5 „	473·0 „	407·7 „	405·2 „	416·5 „
110°	567·8 „	633·0 „	569·9 „	567·2 „	582·6 „
120°	—	—	781·3 „	775·1 „	

[1]) Journ. of the chem. society. Vol. 47.

Aus der Formel von Präparat B wurde folgende von 100 zu 100 mm fortschreitende Tabelle berechnet, um den Vergleich mit Richardsons Resultaten zu ermöglichen.

Tension	Temperatur		Tension	Temperatur	
	Richardson	Präp. B		Richardson	Präp. B
10 mm	17·2°	17·7°	400 mm	98·9°	99·6°
50 „	48·1°	48·6°	500 „	105·4°	106·2°
100 „	62·5°	63·9°	600 „	111·7°	112·0°
200 „	79·5°	80·8°	760 „	119·4°	119·2°
300 „	90·7°	91·6°			

Tension nach Regnault.

T	Präp. I	Präp. II	Präp. III
10°	7·8 mm	7·1 mm	6·5 mm
12°	8·8 „	7·9 „	7 3 „
14°	9·8 „	8·8 „	8·2 „
16°	11·0 „	9·8 „	9·2 „
18°	12·2 „	10·9 „	10·3 „
20°	13·6 „	12·3 „	11·6 „

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen zeigt, dass die Tensionen der beiden von mir untersuchten Säuren sowohl miteinander, als auch mit den von Regnault und Richardson bestimmten Zahlen genügend übereinstimmen, dagegen beträchtlich von den von Landolt und Wüllner erhaltenen Resultaten abweichen. Bei höheren Drucken sind die Differenzen zwischen meinen und Landolts Zahlen gering, von circa 90° fangen beide Kurven an, ineinander überzugehen. Für die von Wüllner benutzte Essigsäure ergiebt sich als Siedepunkt bei 760 mm die Zahl 116·2°, für die von Landolt 119·1; aus Richardsons Beobachtungen habe ich den Siedepunkt zu 119·8° berechnet, den Siedepunkt von Präparat A habe ich zu 119·1°, und von Präparat B zu 119·2° bestimmt.

Propionsäure.

Präparat A.

Die benutzte Säure von Schuchard in Görlitz war aus Cyanäthyl dargestellt. Sie wurde längere Zeit, um Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, und darauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Der grösste Teil ging über zwischen 140·2° und 140·3° beim Barometerstand 758·7 mm. Dieser gab folgende Dampfspannungen:

I. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
40·4°	10·9 mm	10·9 mm	91·1°	127·9 mm	128·8 mm
42·8°	12·3 „	—	104·5°	220·5 „	—
49·9°	18·2 „	18·3 „	106·8°	240·5 „	240·6 „
52·6°	21·7 „	—	108·7°	258·4 „	—
57·3°	26·6 „	27·0 „	112·7°	294·7 „	299·7 „
60·2°	31·4 „	—	119·9°	387·5 „	—
67·8°	45·5 „	45·4 „	121·0°	403·8 „	403·0 „
72·4°	56·0 „	—	127·3°	499·7 „	—
73·2°	58·9 „	58·6 „	133·4°	614·1 „	610·9 „
79·8°	79·5 „	—			

II. Beobachtungsreihe.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
42·2°	12·2 mm	12·1 mm	88·3°	114·5 mm	—
45·2°	14·2 „	—	91·6°	132·3 „	131·6 mm
55·7°	24·7 „	24·9 „	102·0°	200·0 „	—
57·1°	26·8 „	—	104·3°	217·6 „	218·7 „
63·0°	35·4 „	36·0 „	115·3°	329·1 „	—
69·9°	50·3 „	50·2 „	117·4°	355·1 „	355·1 „
70·6°	52·0 „	52·0 „	124·3°	451·6 „	—
75·1°	64·0 „	—	128·5°	523·6 „	520·2 „
84·1°	95·9 „	95·6 „	136·1°	666·0 „	—

Die folgenden drei der Beobachtungskurve entnommenen Werte wurden zur Berechnung der Interpolationsformel verwandt:

T	E
38·9	10
89·6	121
140·3	760

$$t = T - 38{\cdot}9.$$
$$\log \alpha = 0{\cdot}997386 - 1$$
$$b = -4{\cdot}11714 \quad \log b = 0{\cdot}614595$$
$$a = 5{\cdot}11714.$$

Aus der Interpolationsformel sind nachstehende Tabellen berechnet worden:

T	E	T	E	T	E
10°	1·65 mm	60°	31·0 mm	110°	271·3 mm
20°	3·2 „	70°	50·4 „	120°	389·3 „
30°	5·9 „	80°	79·9 „	130°	546·7 „
40°	10·6 „	90°	123·1 „	140°	752·9 „
50°	18·5 „	100°	184·9 „		

Nach Millimetern geordnet:

E	T	E	T	E	T
10 mm	38·9°	200 mm	102·0°	500 mm	127·3°
50 „	69·8°	300 „	112·7°	600 „	132·8°
100 „	85·1°	400 „	120·8°	760 „	140·3°

Präparat B.

Dieses Präparat war von **Kahlbaum** bezogen. Es wurde ebenso behandelt wie Präparat A. Beim Rektifizieren ging der grösste Teil zwischen 139—141° über. Bei der nochmaligen Destillation wurden 2 Teile gesondert aufgefangen, deren Tensionen in den nachstehenden Tabellen enthalten sind.

Teil I.

Siedepunkt 140·2, Barometerstand 756·7.

Temperatur	Druck	ber. Druck	Temperatur	Druck	ber. Druck
47·0°	15·5 mm	—	111·8°	290·7 mm	290·9 mm
48·1°	16·1 „	16·1 mm	114·6°	322·2 „	—
49·2°	17·3 „	—	117·4°	357·5 „	356·4 „
56·5°	25·4 „	25·2 „	119·8°	389·2 „	—
65·8°	40·5 „	—	123·5°	440·6 „	—
70·4°	50·1 „	50·7 „	125·3°	468·6 „	468·8 „
76·8°	68·9 „	—	128·2°	516·0 „	516·7 „
82·7°	89·9 „	89·4 „	131·3°	572·3 „	—
88·2°	113·7 „	—	133·5°	618·2 „	614·5 „
105·8°	230·2 „	232·2 „	137·2°	690·9 „	691·1 „
108·1°	253·3 „	—			

Aus der Siedekurve wurden zur Berechnung der Interpolationsformel folgende Werte entnommen:

E	T
9·5	38·9
120·7	89·6
761	140·3

$$t = T - 38{\cdot}9.$$

$$\log a = 0{\cdot}997238 - 1$$

$$b = -4{\cdot}00544 \quad \log b = 0{\cdot}602651$$

$$a = 4{\cdot}983164.$$

T	E	T	E	T	E
10°	1·1 mm	60°	30·3 mm	110°	272·1 mm
20°	2·9 „	70°	49·7 „	120°	390·6 „
30°	5·5 „	80°	79·2 „	130°	548·4 „
40°	10·1 „	90°	122·8 „	140°	754·0 „ [1]
50°	17·8 „	100°	185·1 „		

[1] Bei der Untersuchung dieser Säure ist eine Unregelmässigkeit vorgekommen, deren Folgen ich erst bei der Berechnung der Zahlen merkte. Nachdem

Teil II.

Siedepunkt 140·7, Barometerstand 760·1.

I. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
46·2°	14·2 mm	14·1 mm	86·0°	100·3 mm	—
50°	17·4 „	17·4 „	93·3°	136·1 „	136·7 mm
55·4°	23·5 „	23·3 „	100·1°	180·1 „	—
59·8°	29·1 „	—	105·2°	219·1 „	220·5 „
68·5°	44·7 „	44·8 „	108·6°	250·3 „	—
75·1°	61·2 „	—	116·3°	331·6 „	334·2 „
81·9°	84·1 „	83·6 „	121·8°	406·5 „	406·6 „
		II. Beobachtungsreihe.			
48·6°	16·1 mm	16·1 mm	90·2°	120·0 mm	—
53·0°	20·4 „	—	98·8°	171·0 „	171·2 mm
63·8°	35·6 „	35·6 „	103·1°	203·5 „	—
75·2°	61·8 „	61·6 „	112·6°	290·0 „	291·8 „
83·1°	88·1 „	—	126·5°	476·1 „	478·2 „
87·4°	106·2 „	106·4 „	134·2°	616·8 „	617·9 „

Aus der Tensionskurve wurden folgende Werte zur Berechnung der Interpolationsformel entnommen:

T	E
40·1	10
90·4	121
140·7	760

$$t = T - 40{\cdot}1$$
$$\log a = 0{\cdot}997366$$
$$b = -4{\cdot}11815 \quad \log b = 0{\cdot}614702$$
$$a = 5{\cdot}11815.$$

Mittelst der Interpolationsformel wurden folgende Tensionen berechnet:

T	E	T	E	T	E
10°	1·5 mm	60°	29·4 mm	110°	264·9 mm
20°	2·9 „	70°	48·2 „	120°	381·6 „
30°	5·5 „	80°	76·7 „	130°	538·1 „
40°	9·9 „	90°	119·0 „	140°	743·6 „
50°	17·4 „	100°	179·7 „		

In den folgenden Tabellen sollen die von mir erhaltenen Zahlen mit den Resulaten Landolts, Kahlbaums und Richardsons verglichen werden.

---

ich die ersten Beobachtungen gemacht, musste ich die Arbeit auf längere Zeit unterbrechen. Trotzdem der Apparat wohl verschlossen war, hat die Säure doch wahrscheinlich eine Spur Wasser angezogen, daher stimmt der beim Rektifizieren beobachtete Siedepunkt nicht genau mit dem aus der Kurve berechneten. Dies wird wohl auch der Grund sein, dass die Kurven von Präparat A und B sich zwischen 90° und 100° schneiden.

10°	Präp. A	Präp. B Teil I	Präp. B Teil II	Landolt
10°	1·65 mm	1·1 mm	1·5 mm	5·4 mm
20°	3·2 „	2·9 „	2·9 „	8·3 „
30°	5·9 „	5·5 „	5·5 „	12·7 „
40°	10·6 „	10·1 „	9·9 „	19·2 „
50°	18·5 „	17·8 „	17·4 „	28·7 „
60°	31·0 „	30·3 „	29·4 „	42·7 „
70°	50·4 „	49·7 „	48·2 „	62·9 „
80°	79·9 „	79·2 „	76·7 „	92·0 „
90°	123·1 „	122·8 „	119·0 „	133·5 „
100°	184·9 „	185·1 „	179·7 „	192·1 „
110°	271·3 „	272·1 „	264·9 „	274·4 „
120°	389·3 „	390·6 „	381·6 „	389·0 „
130°	546·7 „	548·4 „	538·1 „	547·5 „
140°	752·9 „	754·0 „	743·6 „	765·2 „

E	Präp. A	Richardson	E	Präp. A	Richardson
10 mm	38·9°	43·7°	400 mm	120·8°	121·5°
50 „	69·8°	72°	500 „	127·3°	128·4°
100 „	85·1°	86·7°	600 „	132·8°	133·4°
200 „	102·0°	103·5°	760 „	140·3°	140·4°
300 „	112·7°	113·3°			

Kahlbaum hat bei 50 mm 71·6° als Siedepunkt beobachtet, bei 760 mm 139·4°.

Die drei von mir untersuchten Säuren stimmen in ihren Tensionen sowohl untereinander als auch mit den von Richardson und Kahlbaum erhaltenen Resultaten genügend überein. Bei 10 mm ist die Differenz zwischen meinen und Richardsons Beobachtungen 4°, eine Differenz, die leicht durch die Verschiedenheit der angewandten Präparate ihre Erklärung findet. Da die von mir untersuchte Säure aus dem Cyanid dargestellt war, während Richardson seine von Kahlbaum bezogene Säure nur durch einmalige Destillation gereinigt hat, so halte ich die aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Tensionen für die genaueren. Dagegen weichen Landolts Zahlen bedeutend von meinen ab, bei 10 mm beträgt z. B. der Unterschied 14·8° (Landolt 24·1°, Präparat A 38·9°).

Isobuttersäure.

Das angewandte Präparat war von Kahlbaum bezogen; nach dem Entwässern mittelst Phosphorsäureanhydrid wurde es durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt. Siedepunkt 153·2°, beim Barometerstand 760·6 mm.

I. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
61·2°	17·5 mm	17·5 mm	106·3°	142·7 mm	143·9 mm
72·1°	30·7 „	—	112·1°	181·4 „	—
74·8°	35·0 „	35·1 „	115·9°	210·9 „	210·3 „
76·7°	38·9 „	—	119·7°	243·7 „	—
82·1°	49·9 „	49·9 „	123·5°	279·9 „	279·7 „
83·3°	52·7 „	—	125·6°	303·1 „	—
87·1°	63·1 „	62·9 „	134·7°	414·2 „	416·5 „
90·4°	72·8 „		136·4°	441·2 „	—
100·6°	113·9 „	113·6 „	138·2°	471·1 „	469·0 „
103·7°	129·5 „	—	140·0°	498·0 „	—
		II. Beobachtungsreihe.			
58·3°	14·9 mm	15·0 mm	102·3°	121·6 mm	122·0 mm
63·3°	19·8 „	—	105·8°	141·7 „	—
66·8°	23·6 „	23·5 „	113·7°	193·5 „	193·2 „
70·0°	27·7 „	—	121·3°	257·8 „	—
73·5°	32·6 „	32·9 „	126·1°	306·9 „	307·6 „
78·1°	41·5 „	—	135·5°	428·0 „	—
87·7°	64·1 „	64·6 „	140·3°	504·9 „	504·8 „
92·6°	80·0 „	—	145·7°	599·9 „	
94·9°	89·0 „	89·0 „	146·2°	612·2 „	610·0 „
98·0°	101·8 „	—			

Die durch diese Beobachtungen gezogene Kurve lieferte folgende Werte zur Berechnung der Interpolationsformel:

E	*T*
10	51
121	102·1
760	153·2

Hieraus resultiert:

$$\log \alpha = 0{\cdot}997406 - 1$$
$$b = -4{\cdot}1165 \quad \log b = 0{\cdot}614527$$
$$a = 5{\cdot}1165$$
$$t = T - 51^{\circ}.$$

Diese Zahlen lieferten folgende Tabellen:

T	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*
10°	0·7 mm	60°	16·4 mm	110°	167·0 mm
20°	1·5 „	70°	27·6 „	120°	245·7 „
30°	2·8 „	80°	45·2 „	130°	353·5 „
40°	5·3 „	90°	71·7 „	140°	498·2 „
50°	9·5 „	100°	110·8 „	150°	688·2 „

E	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*
10 mm	51·0°	200 mm	114·6°	500 mm	140·1°
50 „	82·2°	300 „	125·4°	600 „	145·7°
100 „	97·6°	400 „	133·5°	760 „	153·2°

Die Tensionen der Isobuttersäure sind von Kahlbaum und Richardson untersucht; in der nachfolgenden Tabelle soll der Vergleich zwi-

schen meinen Zahlen und den Resultaten der Forscher durchgeführt werden.

E	Kahlbaum	Richardson	Schmidt
10 mm	55·8°	54·8°	51·0°
50 „	82·4°	84·8°	82·2°
100 „	—	99·2°	97·6°
200 „	—	114·5°	114·6°
300 „	—	125·9°	125·4°
400 „	—	134·5°	133·5°
500 „	—	141·0°	140·1°
600 „	—	146·1°	145·7°
760 „	152·0°	153·4°	153·2°

Die Übereinstimmung zwischen meinen Zahlen und denen Richardsons und Kahlbaums ist zwischen 100—760 mm eine gute; zwischen 10—100 mm sind die Abweichungen beträchtlicher. Während der von mir berechnete Siedepunkt bei 50 mm 82·2° sehr gut mit Kahlbaums 82·4° übereinstimmt, weicht Kahlbaums Kurve unterhalb 50 mm von der meinen ab.

Buttersäure.

Präparat A.

Die von mir benutzte Buttersäure war von Merck in Darmstadt bezogen und eigens für mich durch Destillation gereinigt. Ich habe sie noch mittelst Phosphorsäureanhydrid entwässert und fraktioniert. Siedepunkt 163·1, beim Barometerstand 762·1 mm.

I. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
63·5°	12·5 mm	11·5 mm	115·6°	139·1 mm	140·4 mm
70·1°	16·9 „	—	118·3°	156·8 „	—
76·9°	24·1 „	23·6 „	123·2°	190·2 „	190·3 „
82·5°	31·3 „	—	131·5°	261·5 „	—
89·6°	44·0 „	44·4 „	136·9°	318·5 „	318·3 „
92·9°	52·3 „	—	141·6°	375·2 „	—
96·1°	60·7 „	60·3 „	148·2°	470·1 „	471·7 „
102·0°	78·2 „	—	150·0°	505·4 „	501·2 „
108·4°	103·0 „	103·9 „	155·7°	616·2 „	603·8 „
109·8°	110·1 „	—			

II. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
65·6°	13·6 mm	12·9 mm	114·1°	131·1 mm	132·0 mm
68·4°	15·1 „	—	118·9°	160·9 „	—
79·1°	26·9 „	26·5 „	122·8°	189·2 „	187·4 „
83·9°	33·4 „	—	129·5°	243·0 „	—
88·4°	41·5 „	41·9 „	134·5°	291·6 „	291·7 „
92·1°	50·3 „	—	139·8°	351·9 „	—
96·8°	61·9 „	62·2 „	147·4°	464·5 „	459·2 „
103·5°	83·5 „	—	152·1°	536·0 „	—
107·3°	99·0 „	99·1 „	153·4°	565·5 „	560·5 „
110·2°	111·3 „	—			

Folgende drei der Siedekurve entnommenen Werte wurden zur Berechnung der Interpolationsformel benutzt:

E	T
10	61
121	112
760	163

Hieraus ergiebt sich:

$$\log a = 0{\cdot}997401 - 1$$
$$b = -4{\cdot}1166 \quad \log b = 0{\cdot}614537$$
$$a = 5{\cdot}1166$$
$$t = T - 61.$$

Aus der Interpolationsformel ist nachstehende Tabelle berechnet worden:

T	E	T	E	T	E
10°	0·34 mm	70°	16·4 mm	120°	167·7 mm
20°	0·72 „	80°	27·7 „	130°	246·9 „
30°	1·4 „	90°	45·3 „	140°	355·5 „
40°	2·8 „	100°	71·9 „	150°	501·2 „
50°	5·2 „	110°	111·3 „	160°	692·2 „
60°	9·4 „				

Präparat B.

Präparat B war von Kahlbaum bezogen und war aus dem Äther dargestellt. Trotz des konstanten Siedepunktes enthielt es eine geringe Menge Methakrylsäure. Um diese zu entfernen, wurde die Buttersäure im verschlossenen Gefäss mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Methakrylsäure polymerisierte als weisse, flockige Substanz und konnte durch Filtrieren von der Buttersäure getrennt werden. Nach dem Entwässern siedete die Buttersäure konstant bei 162·2°, beim Barometerstand 760·4 mm. Es wurden folgende Siedepunkte beobachtet:

I. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
63·0°	12·9 mm	12·1 mm	96·3°	64·2 mm	—
65·4°	13·6 „	—	99·2°	73·1 „	73·1 mm
73·6°	21·4 „	21·3 „	110·2°	118·0 „	—
76·2°	24·4 „	—	121·9°	188·0 „	188·4 „
78·7°	27·2 „	27·7 „	125·6°	217·2 „	—
81·4°	31·7 „	—	135·5°	314·9 „	313·2 „
86·3°	40·4 „	40·2 „	138·9°	353·4 „	—
90·1°	48·3 „	—	144·3°	420·5 „	426·1 „
92·8°	54·6 „	54·7 „	144·9°	434·5 „	434·9 „

II. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
64·4°	13·1 mm	13·1 mm	110·7°	121·1 mm	120·0 mm
69·9°	17·6 „	—	115·9°	148·5 „	—
76·9°	25·1 „	25·3 „	123·4°	199·0 „	199·6 „
83·6°	35·3 „	—	126·5°	224·2 „	—
89·1°	45·7 „	46·0 „	132·1°	275·6 „	276·9 „
94·5°	59·1 „	—	136·6°	325·8 „	—
102·3°	83·0 „	83·8 „	161·8°	750·0 „	—
106·9°	102·3 „	—			

Aus den obigen Beobachtungen wurden folgende Werte ermittelt, welche zur Berechnung der Konstanten der Interpolationsformel dienten:

T	E
59·6	10
110·9	121
162·2	760

$$t = T - 59{\cdot}6.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\log a = 0{\cdot}9974169 - 1$$
$$b = -4{\cdot}1176 \quad \log b = 0{\cdot}614641$$
$$a = 5{\cdot}1176.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen sind folgende Tabellen berechnet worden:

T	E	T	E	T	E
10°	0·39 mm	70°	17·7 mm	120°	174·9 mm
20°	0·81 „	80°	29·5 „	130°	256·3 „
30°	1·6 „	90°	48·0 „	140°	367·4 „
40°	3·1 „	100°	75·8 „	150°	515·8 „
50°	5·7 „	110°	116·6 „	160°	710·2 „
60°	10·2 „				

E	T	E	T	E	T
10 mm	59·6°	200 mm	123·4°	500 mm	149·1°
50 „	90·9°	300 „	134·3°	600 „	154·7°
100 „	106·4°	400 „	142·4°	760 „	162·2°

In den folgenden Tabellen sollen meine Resultate mit den Beobachtungsergebnissen Landolts, Kahlbaums, Ramsays und Youngs[1]) verglichen werden.

T	Präp. A	Präp. B	Landolt	Ramsay und Young[1])
10°	0·34 mm	0·39 mm	5·2 mm	—
20°	0·72 „	0·81 „	7·3 „	—
30°	1·4 „	1·6 „	10·3 „	—

[1]) Berl. Ber. **19**, 2114.

T	Präp. A	Präp. B	Landolt	Ramsay und Young[1])
40°	2·8 mm	3·1 mm	14·5 mm	—
50°	5·2 „	5·7 „	20·4 „	5·2 mm
60°	9·4 „	10·2 „	28·6 „	9·5 „
70°	16·4 „	17·7 „	39·9 „	16·3 „
80°	27·7 „	29·5 „	55·6 „	27·5 „
90°	45·3 „	48·0 „	77·3 „	44·5 „
100°	71·9 „	75·8 „	107·1 „	73·1 „
110°	111·3 „	116·6 „	148·1 „	110·2 „
120°	167·7 „	174·9 „	204·1 „	164·3 „
130°	246·9 „	256·3 „	281·2 „	241·5 „
140°	355·5 „	367·4 „	386·1 „	345·7 „
150°	501·2 „	515·8 „	529·1 „	488·5 „
160°	692·2 „	710·2 „	723·1 „	676·3 „

E	Präp. B	Kahlbaum
10 mm	59·6°	63·4°
50 „	90·9°	90·3°
760 „	162·2°	161·5°

Die Übereinstimmung zwischen meinen Zahlen und denen Ramsays und Youngs ist bei geringen Drucken eine gute. Bei 760 mm weicht ihr Siedepunkt von dem meinen um 1° ab. Die Differenzen zwischen meinen Beobachtungen und denen Landolts sind dagegen recht beträchtlich, bei 10 mm Druck fast 31°.

Isovaleriansäure.

Die Tensionen der Isovaleriansäure habe ich an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt, und nach zwei Methoden, der dynamischen und der statischen. Der Apparat, der bei der Untersuchung von Präparat A nach der dynamischen Methode angewandt wurde, unterschied sich von dem oben beschriebenen dadurch, dass das Thermometer seiner ganzen Länge nach nicht im Dampf sich befand. Die beobachteten Temperaturen wurden für den herausragenden Faden nach der Formel von Kopp[2]) berichtigt:

$$T = t + 0{\cdot}000154\, n\,(t - t_1).$$

In dieser Formel ist:

T = berichtigte Temperatur,

t = beobachtete Temperatur,

0·000154 = scheinbarer Ausdehnungskoeffizient für Quecksilber,

n = Anzahl der aus der Dampfsäule herausragenden Grade,

t_1 = Temperatur des Quecksilberfadens.

Die Bestimmungen nach der statischen Methode hat Herr Dr. Kahlbaum in Basel gemeinschaftlich mit mir ausgeführt.

[1]) Berl. Ber. **19**, 2114. [2]) Pogg. Ann. **72**, 27.

Präparat A.

Das benutzte Präparat stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und war aus dem Äther dargestellt. Der Siedepunkt war ausserordentlich konstant 174·1° beim Barometerstand 742·3 mm.

I. Beobachtungsreihe.

(Statische Methode. Barometer I.)

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
15·1°	0·41 mm	43·5°	2·50 mm	65·9°	8·74 mm
17·1°	0·41 „	44·9°	2·40 „	67·9°	9·76 „
19·9°	0·50 „	45·9°	2·54 „	68·1°	9·86 „
22·7°	0·60 „	47·8°	2·80 „	71·7°	11·74 „
24·5°	0·70 „	50·5°	3·60 „	73·9°	13·46 „
26·9°	0·90 „	52·3°	4·10 „	75·7°	14·76 „
28·9°	1·10 „	53·9°	4·47 „	76·7°	15·12 „
30·1°	1·20 „	54·9°	4·57 „	77·9°	16·30 „
31·9°	1·19 „	56·1°	5·00 „	79·8°	17·70 „
32·9°	1·24 „	58·1°	5·50 „	81·9°	20·00 „
35·7°	1·53 „	61·6°	6·67 „	84·3°	22·62 „
38·7°	2·02 „	62·3°	7·17 „	87·1°	27·10 „
41·6°	2·30 „	64·1°	8·00 „	87·7°	27·70 „

Durch graphische Interpolation wurden aus diesen Beobachtungen folgende Temperaturen und zugehörige Drucke gewonnen:

T	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*
15°	0·39 mm	45°	2·52 mm	70°	10·80 mm
20°	0·50 „	50°	3·32 „	75°	13·79 „
25°	0·72 „	55°	4·47 „	80°	17·89 „
30°	1·00 „	60°	6·19 „	85°	23·60 „
35°	1·41 „	65°	8·35 „	89°	30·13 „
40°	1·91 „				

E	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*
1 mm	30·0°	15 mm	76·7°	25 mm	86·0°
5 „	56·9°	20 „	82·1°	30 „	88·9°
10 „	68·5°				

II. Beobachtungsreihe.

(Statische Methode. Barometer II.)

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
30·0°	0·53 mm	53·4°	3·49 mm	71·5°	10·31 mm
31·8°	0·67 „	54·4°	3·69 „	74·1°	12·14 „
34·6°	0·99 „	55·0°	4.21 „	76·2°	13·86 „
41·0°	1·39 „	58·0°	5·69 „	78·8°	16·77 „
44·2°	1·47 „	61·1°	5·96 „	80·0°	17·76 „
46·2°	1·87 „	62·3°	6·61 „	81·0°	18·40 „
47·8°	2·19 „	64·2°	7·22 „	82·2°	19·70 „
48·6°	2·37 „	66·9°	6·83 „	86·2°	24·04 „
50·0°	2·57 „	68·6°	8·55 „	88·4°	26·71 „
52·2°	3·29 „	69·9°	9·81 „	89·8°	29·54 „

Mittelst graphischer Interpolation wurden aus diesen Beobachtungen folgende Werte erhalten:

T	E	T	E	T	E
15°	0·05 mm	45°	1·67 mm	70°	9·50 mm
20°	0·10 „	50°	2·55 „	75°	12·46 „
25°	0·25 „	55°	3·68 „	80°	16·24 „
30°	0·50 „	60°	5·19 „	85°	21·52 „
35°	0·72 „	65°	7·10 „	90°	30·05 „
40°	1·05 „				

E	T	E	T	E	T
1 mm	39·4°	15 mm	78·5°	25 mm	87·4°
5 „	59·5°	20 „	83·7°	30 „	90·0°
10 „	70·9°				

III. Beobachtungsreihe.
(Dynamische Methode.)

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
75·6°	12·8 mm	12·9 mm	124·1°	127·6 mm	—
79·9°	16·3 „	—	138·2°	221·7 „	221·6 mm
82·2°	18·4 „	18·4 „	145·6°	300·3 „	—
87·6°	24·5 „	—	150·1°	340·8 „	341·4 „
95·8°	36·2 „	36·4 „	153·2°	378·6 „	—
102·5°	49·9 „	—	157·2°	432·8 „	434·9 „
103·4°	52·0 „	52·0 „	160·1°	479·6 „	—
109·8°	69·5 „	—	168·4°	624·6 „	625·8 „
116·7°	93·9 „	93·8 „			

IV. Beobachtungsreihe.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
78·2°	14.8 mm	14·9 mm	123·1°	123·6 mm	122·5 mm
83·5°	19·8 „	—	130·0°	161·8 „	161·7 „
88·4°	25·7 „	25·3 „	136·8°	209·4 „	210·1 „
93·7°	33·3 „	—	145·5°	289·9 „	289·7 „
96·8°	38·2 „	38·2 „	158·1°	444·9 „	448·3 „
103·6°	52·3 „	—	165·6°	571·1 „	572·7 „
108·4°	65·6 „	65·3 „			

Die Zahlen der letzten beiden Beobachtungsreihen wurden benutzt zur Aufstellung der Interpolationsformel:

E	T
10	70·9
121	122·8
760	174·7

$$t = T - 70{\cdot}9.$$

$$\log a = 0{\cdot}997446 - 1$$

$$b = -4{\cdot}1166; \quad \log b = 0{\cdot}614537$$

$$\alpha = 5{\cdot}1166.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen sind nachstehende Tabellen berechnet worden:

T	E	T	E	T	E
10°	0·17 mm	70°	9·5 mm	120°	107·8 mm
20°	0·37 „	80°	16·4 „	130°	161·7 „
30°	0·76 „	90°	27·4 „	140°	237·0 „
40°	1·5 „	100°	44·4 „	150°	339·8 „
50°	2·9 „	110°	70·1 „	160°	477·4 „
60°	5·3 „			170°	657·9 „

E	T	E	T	E	T
10 mm	70·9°	200 mm	135·5°	500 mm	161·4°
50 „	102·5°	300 „	146·5°	600 „	167·1°
100 „	118·2°	400 „	154·7°	760 „	174·7°

Präparat B.

Die Säure war von **Kahlbaum** bezogen; sie wurde mittelst Phosphorsäureanhydrid entwässert und dann fraktioniert. Siedepunkt 175·1°, beim Barometerstand 762·2 mm.

Temp.	Druck	ber. Druck	Temp.	Druck	ber. Druck
82·3°	18·6 mm	18·4 mm	125·7°	135·1 mm	—
90·0°	27·2 „	—	136·1°	204·1 „	202·9 mm
94·6°	34·7 „	34·1 „	139·9°	234·0 „	—
98·1°	40·3 „	—	144·8°	276·4 „	280·0 „
107·2°	61·6 „	61·4 „	153·5°	380·1 „	380·1 „
113·3°	80·4 „	—	166·1°	572·3 „	576·6 „
118·3°	99·9 „	99·5 „			

Aus diesen Beobachtungen wurden mit Hinzunahme der Siedepunktsbestimmung unter dem Atmosphärendruck folgende Werte gewählt zur Berechnung der Interpolationsformel:

E	T
10	71
121	123
760	175

$$t = T - 71.$$
$$\log \alpha = 0{\cdot}997451 - 1$$
$$b = -4{\cdot}1166 \quad \log b = 0{\cdot}614537$$
$$a = 5{\cdot}1166.$$

Mittelst dieser Konstanten wurde folgende Tabelle berechnet:

T	E	T	E	T	E
10°	0·17 mm	70°	9·4 mm	130°	157·8 mm
20°	0·37 „	80°	16·3 „	140°	234·9 „
30°	0·76 „	90°	27·2 „	150°	336·8 „
40°	1·5 „	100°	44·1 „	160°	473·2 „
50°	2·9 „	110°	69·5 „	170°	651·9 „
60°	5·3 „	120°	106·9 „		

Temp.	Präp. A	Präp. B	Landolt
10°	0·17 mm	0·17 mm	4·6 mm
20°	0·37 „	0·37 „	6·3 „
30°	0·76 „	0·76 „	8·7 „
40°	1·5 „	1·5 „	12·0 „
50°	2·9 „	2·9 „	16·4 „
60°	5·3 „	5·3 „	22·6 „
70°	9·5 „	9·4 „	30·9 „
80°	16·4 „	16·3 „	42·3 „
90°	27·4 „	27·2 „	57·8 „
100°	44·4 „	44·1 „	78·8 „
110°	70·1 „	69·5 „	107·3 „
120°	107·8 „	106·9 „	145·9 „
130°	161·7 „	157·8 „	198·1 „
140°	237·0 „	234·9 „	268·5 „
150°	339·8 „	336·8 „	363·4 „
160°	477·4 „	473·2 „	491·2 „
170°	657·9 „	651·9 „	662·9 „

E	Präp. A	Richardson	Kahlbaum
10 mm	70·9°	71·8°	70·9°
50 „	102·5°	104·0°	100·7°
100 „	118·2°	119·3°	—
200 „	134·7°	136·5°	—
300 „	145·6°	147·4°	—
400 „	153·7°	155·5°	—
500 „	160·4°	162·2°	—
600 „	166·0°	167·8°	—
760 „	174·7°	176·2°	173·7°

Die obenstehenden Werte von 10—70° sind extrapoliert worden; die Übereinstimmung der extrapolierten Zahlen mit den nach der statischen Methode direkt beobachteten ist eine genügende; ich gehe darum kaum fehl, wenn ich annehme, dass bei allen anderen untersuchten Säuren die extrapolierten Zahlen nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sind.

Die Tensionen der beiden von mir untersuchten Säuren stimmen miteinander und mit den von Richardson und Kahlbaum beobachteten Zahlen überein; bei niederen Drucken sind dagegen die Differenzen zwischen meinen Zahlen und denen Landolts sehr gross, bei 10 mm fast 40°.

Hiermit ist das experimentelle Material abgeschlossen; es soll nunmehr die eingangs aufgeworfene Frage, ob die Daltonsche Regel für die homologe Reihe der Fettsäuren gültig sei, erörtert werden. Ich habe, um die Prüfung der Daltonschen Regel vorzunehmen, dieselbe Form gewählt wie Landolt, die darin besteht, dass man die einer Anzahl gleicher Spannungen zugehörigen Siedepunkte berechnet; ist das

Daltonsche Gesetz richtig, so müssen die Differenzen zwischen zwei entsprechenden Temperaturen bei allen Flüssigkeiten gleich gross sein.

Die folgende Tabelle enthält die mittelst der Interpolationsformeln berechneten Siedepunkte. Von den beiden jedesmal untersuchten Säuren habe ich die Tensionen, welche mir die zuverlässigsten zu sein schienen, der folgenden Tabelle zu Grunde gelegt.

	Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von									
	760	Δ	600	Δ	500	Δ	400	Δ	300	Δ
Ameisensäure	100·5	7·7	92·8	5·6	87·2	6·7	80·5	8·2	72·3	10·9
Essigsäure	119·2	7·5	111·7	5·5	106·2	6·6	99·6	8·0	91·6	10·8
Propionsäure	140·3	7·5	132·8	5·5	127·3	6·5	120·8	8·1	112·7	10·7
Buttersäure	162·2	7·5	154·7	5·6	149·1	6·7	142·4	8·1	134·3	10·9
Isobuttersäure	153·2	7·5	145·7	5·6	140·1	6·6	133·5	8·1	125·4	10·8
Valeriansäure	174·7	7·6	167·1	5·7	161·4	6·7	154·7	8·2	146·5	11·0

	200	Δ	100	Δ	50	Δ	10
Ameisensäure	61·4	17·1	44·3	15·5	28·8	31·5	— 2·3
Essigsäure	80·8	16·9	63·9	15·3	48·6	30·9	17·7
Propionsäure	102·0	16·9	85·1	15·3	69·8	30·9	38·9
Buttersäure	123·4	17·0	106·4	15·5	90·9	31·3	59·6
Isobuttersäure	114·6	17·0	97·6	15·4	82·2	31·2	51·0
Valeriansäure	135·5	17·3	118·2	15·7	102·5	31·6	70·9

Vergleicht man bei den sechs Säuren die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden Temperaturen, so ergiebt sich, dass dieselben innerhalb der Beobachtungsfehler konstant sind, dass somit die Daltonsche Regel in aller Strenge für diese homologe Reihe gültig ist. Die Siedepunktsabnahme z. B. bei der Ameisensäure und Isovaleriansäure beträgt zwischen 760 mm und 10 mm Druck 102·8° resp. 103·8°; die Siedepunktsabnahme ist also für beide Säuren die gleiche; denn die kleine Abweichung von 1° rührt offenbar nur von einer geringen Verunreinigung des einen oder anderen Präparates her.

Aus dem vollständigen Parallelismus der Siedekurven lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass das Daltonsche Gesetz auch in Bezug auf die über 760 mm liegenden Tensionen seine Gültigkeit bewahren wird, wahrscheinlich bis zum kritischen Druck und zur kritischen Temperatur. Es hat bekanntlich Pawlewski[1]) nachgewiesen, dass die kritischen Temperaturen homologer Verbindungen sich von ihren Siedetemperaturen um eine konstante Differenz unterscheiden, und daher durch den einfachen Ausdruck $\vartheta = t +$ konst. bezeichnet werden können. Dieses Gesetz von Pawlewski setzt, wenn man auf die Siedepunkte unter

[1]) Berl. Ber. 1882. 2460.

anderem Drucke übergeht, notwendig die Geltung der Daltonschen Regel voraus. Da nun die Daltonsche Regel für die homologe Reihe der Fettsäuren in aller Strenge gültig ist, so zweifle ich auch nicht, dass das Gesetz von Pawlewski richtig ist. In einer späteren Abhandlung hoffe ich darüber berichten zu können. H. Kopp[1]) hat bekanntlich das Gesetz aufgestellt, dass gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Unterschiede in den Siedepunkten entsprechen. Obwohl viele Ausnahmen und Abweichungen von diesem Gesetz bekannt sind, so ist doch im grossen und ganzen eine gewisse Regelmässigkeit, namentlich in homologen Reihen, für je CH_2 Unterschied in der Zusammensetzung 19° Unterschied im Siedepunkt, nicht zu verkennen. Da die Siedekurve der Isobuttersäure vollkommen parallel mit derjenigen der Buttersäure läuft, so glaube ich, dass eine strenge Geltung der Siedepunktsregelmässigkeiten unter keinen Bedingungen zu erwarten ist. Durch die Bestimmung der kritischen Temperaturen hoffe ich baldigst diese Frage entscheiden zu können.

Die Daltonsche Regel ist für die homologe Reihe der Fettsäuren gültig. An der Richtigkeit dieses Ergebnisses meiner Arbeit kann, glaube ich, nicht gezweifelt werden, da die von mir gefundenen Tensionen in allen Fällen mit denen anderer Forscher genügend übereinstimmen. Dass die Daltonsche Regel auch für die homologe Reihe der Alkohole zulässig ist, geht auf das unzweideutigste aus den Zahlen Regnaults für Methyl und Äthylalkohol hervor. Ich habe daher die Untersuchung der Dampfspannungen der homologen Reihe der Alkohole begonnen, und hoffe hierüber binnen kurzem näheres berichten zu können.

[1]) Lieb. Ann. 41, 86 und 169.

Eberswalde im Februar 1891. Laboratorium des Herrn Prof. Remelé.

Über die Lösungen von Doppelsalzen.

Von

J. E. Trevor.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I.

Ueber die Gesetze, denen die gemeinsame Löslichkeit solcher Salzpaare, welche miteinander Doppelsalze zu bilden vermögen, unterworfen sind, herrschen noch vielfache Unklarheiten. Wiewohl von W. Meyerhofer[1]) unter der Leitung van't Hoffs ein ziemlich verwickelter hergehöriger Fall eingehend untersucht und mit den zu machenden theoretischen Voraussetzungen im Einklange befunden worden ist, so fehlte es noch an der Untersuchung eines einfachen und möglichst typischen Falles, welche Lücke ich durch die nachstehende Studie am Kaliumkupfersulfat auszufüllen gesucht habe.

Es ist von Ostwald[2]) theoretisch abgeleitet worden, dass bei der gleichzeitigen Auflösung zweier Salze *A* und *B*, die miteinander als Doppelsalz zu krystallisieren vermögen, vier Sättigungsgleichgewichte möglich sind:

1. Lösung gesättigt in Bezug auf die beiden Salze *A* und *B*,
2. „ „ „ „ „ das Doppelsalz und *A*,
3. „ „ „ „ „ das Doppelsalz und *B*,
4. „ „ „ „ „ das Doppelsalz allein.

Sämtliche vier Zustände haben sich herstellen lassen.

Um zum Zwecke der Löslichkeitsbestimmungen eine konstante Temperatur, 25·0° C., zu erhalten, wurden die Versuche in einem Thermostat von Ostwaldscher Konstruktion[3]) ausgeführt, die Temperaturschwankungen liessen sich auf 0·1° C. einschränken. Die Versuche wurden so angeordnet, dass eine gepulverte Mischung von Kaliumsulfat- und Kupfersulfatkrystallen, beide im Überschuss, in verschlossenen Flaschen

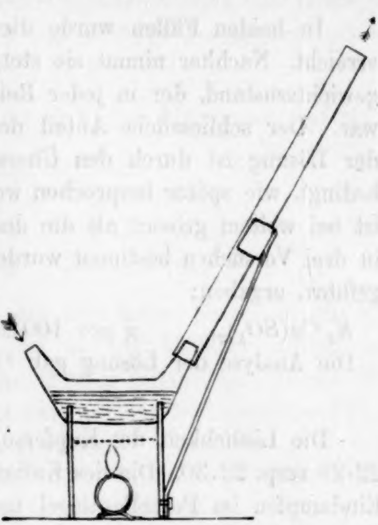
---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 97. 1890.

[2]) Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl. 1, 1076—1078.

[3]) Diese Zeitschr. 2, 564.

unter häufigem Umschütteln in Berührung mit der Lösung stehen blieben. In Zwischenräumen von einigen Minuten wurden mittels einer mit einem Filtrierapparat versehenen Pipette Proben herausgenommen und analysiert. Die Proben wurden gewogen, abgedampft, die wasserfreien Rückstände gewogen und Kupfer durch Jodkalium und Natriumthiosulfat massanalytisch bestimmt. Zur Abdampfung bediente ich mich kleiner Gläser von ca. 10 ccm Inhalt. In einer Reihe von etwa zehn solchen, auf einen passenden kleinen Ofen von Kupferblech aufgestellt und mit gläsernen Zugröhren versehen, welche einen starken Luftwechsel hervorbringen, können zehn derartige Proben in ungefähr dreiviertel Stunde wasserfrei erhalten werden, ohne Verlust durch Spritzen. Der Apparat ist in Fig. 1 skizziert. Die Gläser werden aus einer etwa 2 cm weiten dünnwandigen Glasröhre durch seitliches Ausziehen hergestellt. Wendet man hartes Kaliglas an und kocht die Gläser vor der Anwendung einige Zeit mit Wasserdampf aus, so behalten sie ein sehr konstantes Gewicht. Für derartige Bestimmungen hat sich die Methode als sehr brauchbar und genau bewährt.


Fig. 1.

Die Resultate zweier Reihen von Beobachtungen sind in Tabelle I gegeben. In der ersten Reihe wurde die Lösung bei einer bedeutend höheren Temperatur gemacht und rasch darauf bis 25·0° abgekühlt; in der zweiten wurde die Temperatur durch den Salzzusatz erniedrigt und dann bis zu der Versuchstemperatur gesteigert. In beiden Fällen wurde nach gleicher Zeit dieselbe maximale Löslichkeit beobachtet. Die Resultate sind in Grammen wasserfreies Salz pro 100 g Wasser ausgedrückt.

Tabelle I.

Löslichkeit des Gemisches K_2SO_4 und $CuSO_4$, beide im Überschuss.

Erste Reihe.

Zeit in Minuten	7	15	22	30	40	77	328	470
Festes Salz	15·30	15·51	15·59	15·60	15·58	15·36	14·33	12·53

Zweite Reihe.

Zeit in Minuten	5	11	20	27	39	55	85	1010
Festes Salz	15·46	15·53	15·54	15·61	15·57	15·39	15·25	13·59

In beiden Fällen wurde die maximale Löslichkeit in 30 Minuten erreicht. Nachher nimmt sie stetig ab, gegen einen bestimmten Gleichgewichtszustand, der in jeder Reihe in 36 Stunden noch nicht erreicht war. Der schliessliche Anteil des Kaliumsulfats resp. Kupfersulfats in der Lösung ist durch den Überschuss des einen oder anderen Salzes bedingt, wie später besprochen werden soll. Diese maximale Löslichkeit ist bei weitem grösser als die des reinen Doppelsalzes, 11·14, wie sie in drei Versuchen bestimmt wurde. Die Bestimmungen, wie vorher ausgeführt, ergaben:

$K_2Cu(SO_4)_2$, g pro 100 ccm H_2O 11·17 11·12 11·14

Die Analyse der Lösung gab $CuSO_4$ titriert . . . 47·60 %

berechnet . . . 47·76 %.

Die Löslichkeit des Kupfersulfats ergab sich in zwei Versuchen zu 22·28 resp. 22.30. Die des Kaliumsulfats wurde bestimmt erstens durch Eindampfen im Porzellantiegel und Wägung des Rückstandes; zweitens durch Fällung mittels Chlorbaryum, und schliesslich durch die vorherbeschriebene Methode, die bei weitem die sicherste ist.

Löslichkeit K_2SO_4.

Tiegel-Methode	12·04	12·05	11·98
$BaSO_4$ „	12·07	12·03	
Glas „	12·03	12·04	12·04
Wahrscheinlichster Wert		12·04.	

Der Wert der maximalen Löslichkeit des Gemenges lässt sich aus der darin enthaltenen Menge Kaliumsulfat resp. Kupfersulfat berechnen, wenn jedem Bestandteil im Gemenge eine Löslichkeit proportional seiner Löslichkeit in reines Wasser für sich zukommt.

	K_2SO_4	$CuSO_4$
Beobachtete Verteilung:	5·2	10·4

Nach dieser Proportion

$$\text{Löslichkeit } K_2SO_4 : \left\{\begin{array}{l}\text{Löslichkeit } K_2SO_4 \\ + \quad „ \quad CuSO_4\end{array}\right\} = \text{Löslichk. } K_2SO_4 \text{ im Gemenge} : x$$

wird x die maximale Löslichkeit des Gemisches, berechnet,

mittels des Gemenganteils von K_2SO_4 14·8

„ „ „ „ $CuSO_4$ 16·0

Mittel 15·4

Der oben gegebene beobachtete Wert ist 15·6. Eine genaue Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, weil verschiedene beeinflussende Faktoren ins Spiel kommen.

Umgekehrt kann man die Verteilung der Bestandteile in der gemeinsamen Lösung berechnen, unter der Annahme, dass die Salze in demselben Verhältnisse vorhanden sind wie in ihren gesättigten Lösungen für sich, also für Kaliumsulfat:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Löslichkeit } K_2SO_4 \\ + \;\text{„} \quad CuSO_4\end{array}\right\} : \text{Löslichkeit } K_2SO_4 = 15{\cdot}6 : x = \text{Löslichkeit } K_2SO_4 \text{ im Gemenge,}$$

und ähnlich für das Kupfersalz; woraus

	K_2SO_4	$CuSO_4$
Berechnet	5·41	10·13
Gefunden	5·2	10·4

Man sieht, dass die Löslichkeit des löslicheren Salzes in der gemeinsamen Lösung grösser und die des weniger löslichen kleiner ist, als der relativen Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Dieses Resultat war, wie Noyes[1]) schon gezeigt hat, aus der Nernstschen Theorie[2]) der Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten.

II.

In einer Arbeit über Löslichkeitsbeeinflussung behauptet Rüdorff[3]), dass Kaliumsulfat und Kupfersulfat sich aus ihren gesättigten Lösungen gegenseitig verdrängen. Ein solches Verhalten scheint wegen der Analogie zwischen Lösung und Verdampfung kaum wahrscheinlich zu sein, vielmehr liess sich erwarten, dass ein Gleichgewichtszustand möglich sein werde, nach dessen Erreichung keine Verdrängung mehr stattfindet. Wenn eins dieser Salze der gesättigten Lösung des anderen zugesetzt wird, fällt Doppelsalz aus, weil es unlöslicher ist als jeder der Bestandteile, und in dieser Thatsache liegt die Verdrängung des einen Salzes durch das andere. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, wird die Lösung durch weitere Zusätze nicht verändert, und die „Verdrängung" hört auf. Um diese Annahme zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

In einer gesättigten Kupfersulfatlösung wurden Zusätze von gepulvertem Kaliumsulfat unter Erwärmung aufgelöst und in gutverschlossenen Flaschen bei konstanter Temperatur sich selbst überlassen. Von

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 253 und 257.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 372.
[3]) Pogg. Ann. **148**, 555.

Zeit zu Zeit wurden Proben herauspipettiert und analysiert, bis sich konstante Zahlen ergaben. Die Zusätze wurden nur annäherungsweise gewogen, weil es hier nur darauf ankommt, das Endgleichgewicht festzustellen. Die Zahlen sind in Grammen wasserfreies Salz pro 100 ccm Wasser ausgedrückt. Der Versuch wurde wiederholt, von gesättigter Doppelsalzlösung ausgehend.

Tabelle II. 200 ccm $CuSO_4$-Lösung, K_2SO_4 zugesetzt.

Zusätze in Grammen	0	15	10	20	10	20	10
$CuSO_4$	22·3	19·49	15·84	6·35	2·36	1·44	1·44

Tabelle III. 200 ccm $K_2Cu(SO_4)_2$-Lösung, K_2SO_4 zugesetzt.

Zusätze	10	20	25	10
$CuSO_4$	2·43	1·45	1·45	1·43

Es ist somit in Bezug auf das Endgleichgewicht gleichgültig, ob man von Kupfersulfat- oder Doppelsalzlösung ausgeht, in beiden Fällen hörte die Verdrängung auf, wenn ein Kupfersalzgehalt von 1·44 erreicht war. Die Versuche wurden nun umgekehrt ausgeführt, indem von Kaliumsulfat- und Doppelsalzlösung ausgehend Kupfersulfat zugesetzt wurde.

Tabelle IV. 200 ccm K_2SO_4-Lösung, $CuSO_4$ zugesetzt.

Zusätze	0	9	10	30	10	25	10
K_2SO_4	12·04	10·71	8·00	5·10	(5·14)[1]	4·23	4·02

Tabelle V. 200 ccm $K_2Cu(SO_4)_2$-Lösung, $CuSO_4$ zugesetzt.

Zusätze	20	20	50	10
K_2SO_4	5·16	4·58	4·04	4·05

Es ist hier in gleicher Weise gleichgültig, ob man von der einen oder anderen Lösung ausgeht, Gleichgewicht wird bei einem Kaliumsalzgehalt von 4·04 in beiden Fällen erreicht.

Dass die oben gegebene Erklärung streng richtig ist, geht aus den folgenden Analysen der ausgeschiedenen Krystalle hervor. Es wurden analysirt erstens die ausgeschiedenen Krystalle, bevor der Endzustand er-

[1]) Hier war die Lösung ohne Zweifel übersättigt, weil sehr wenig festes Salz ausgeschieden war.

reicht war (Doppelsalz), zweitens die nachher ausgeschiedenen (zugesetztes Salz).

Tabelle VI. Niederschläge vor dem Gleichgewicht.

Krystalle aus der	$CuSO_4$-Lösung	K_2SO_4-Lösung	2. Doppelsalzlösung
Prozent $CuSO_4$	36·0	35·9	35·8

Berechnet für $K_2Cu(SO_4)_2.6H_2O$ 36·09

Aus der Doppelsalzlösung, der Kaliumsulfat zugesetzt wurde, war nach zwei Zusätzen der Endzustand schon erreicht, was aus den Analysen in Tabelle III hervorgeht, und also waren Kaliumsulfat-Krystalle dem Doppelsalz beigemengt. Deshalb wurde diese Mischung nicht analysiert. Die Resultate zeigen ganz deutlich, dass nur Doppelsalz ausgefallen war.

Tabelle VII. Niederschläge nach dem Gleichgewicht.

Prozente	Aus $CuSO_4$-Lösung	Aus 1. Doppelsalzlösung	Prozente	Aus K_2SO_4-Lösung	Aus 2. Doppelsalzlösung
K_2SO_4	99·0	99·8	$CuSO_4$ gef.	64·1	64·0
$CuSO_4.5H_2O$	1·0	0·2	Ber. für $CuSO_4.5H_2O$	63·9	63·9

Dieser Kupfergehalt des Kaliumsulfats rührt daher, dass stark kupferhaltige Mutterlauge in den Krystallen eingeschlossen war. Die ausgeschiedenen Salze waren homogen und schön krystallisiert, es ist unzweifelhaft, dass sie reine Salze waren und keine Mischungen.

Es ist auch deutlich zu sehen, dass hier die Hauptsätze der Löslichkeitsbeeinflussung ihre erwartete Anwendung finden; nach Zusatz werden mehr SO_4-Jonen in die Lösung hineinbefördert, der Partialdruck gleichartiger freier Jonen summiert sich, und festes Salz fällt aus, in diesem Falle Doppelsalz, weil es die geringste Löslichkeit hat.

III.

Rüdorff[1]) diffundierte gesättigte Kaliumkupfersulfatlösung neben festem Salz. Nach einiger Zeit wurden im Diffusat Kalium- und Kupfersalz in annäherndem Molekularverhältnisse gefunden, und er schliesst daraus, dass in völlig gesättigter Lösung das Doppelsalz in unzersetztem Zustande enthalten ist. Die Annahme der Doppelmolekelbildung ist nicht notwendig zur Erklärung der Beobachtungen; diese erweisen nicht,

[1]) Berl. Ber. **21**, 1882.

dass Doppelmolekeln sich bilden, sondern dass Kaliumsulfat schneller als Kupfersulfat diffundiert. Rüdorff analysierte nicht die Lösung im Dialysator, wo er einen bedeutenden Überschuss Kupfersulfat gefunden hätte. Die Erklärung dieses Verhaltens ist schon von Ostwald[1]) ganz einfach gegeben worden. Kaliumkupfersulfat existiert in fester Form, nicht aber unzersetzt in Lösung, Kaliumsulfat diffundiert schneller als Kupfersulfat, dadurch wird die Lösung ungesättigt, Doppelsalz löst sich auf, mithin wird die Lösung stets reicher an Kupfersalz, bis dieser ebenso schnell wie das Kaliumsalz diffundiert. Die beiden Bestandteile lösen sich dann auf und diffundieren gleichzeitig in äquivalenten Verhältnissen. Um diese Erklärung zu begründen, ist von mir der angeführte Versuch wiederholt worden.

Wenn diese schliessliche Zusammensetzung des Diffusats von Doppelmolekelbildung herrührt, muss die Lösung im Dialysator äquivalente Mengen der beiden Bestandteile enthalten; wenn sie daher rührt, dass Kaliumsulfat schneller als Kupfersulfat diffundiert, muss ein Überschuss Kupfersulfat vorhanden sein. Dieser Überschuss, der gefunden worden ist, zeigt, dass die Doppelmolekelbildung nicht aus diesem Versuch gefolgert werden darf.

Als Dialysator diente ein Schlauch von Pergamentpapier, die Doppelsalzkrystalle wurden in einem etwas schmäleren Muslinschlauch hineingehängt und das Ganze mit konzentrierter Lösung gefüllt. Der Schlauch wurde sodann in einen gläsernen Cylinder gehängt, durch welchen reines Wasser geleitet wurde. Dieses Diffusat wurde von Zeit zu Zeit analysiert. Die Analysen wurden wie vorher gemacht, ausser dass Kupfer als Kupferjodür gewogen wurde. Die Resultate sind in Molekular-Prozenten ausgedrückt, so dass man das Verhältnis der Zahlen der vorhandenen Molekeln übersehen kann.

Tabelle VIII.

Diffusion $K_2Cu(SO_4)_2$ neben festem Salz. Temperatur 16·0°.

Zeit in Stunden	1	$1^1/_2$	$3^1/_2$	$5^1/_2$	$7^1/_2$	$9^1/_2$	$10^1/_2$	$30^1/_2$
Im Diffusat Molekeln $CuSO_4$	20·7	22·1	23·2	25·6	26·2	32·9	47·0	50·1

Man sieht, wie mit der Dauer der Diffusion sich die Zusammensetzung des Diffusats der des Doppelsalzes nähert. In der diffundierenden Lösung wurden am Ende des Versuches 65·3 Kupfersulfat auf 34·7 Kaliumsulfat gefunden.

[1]) Diese Zeitschr. 3, 601.

Um eine weitere Bestätigung zu erlangen, konnte ich den Versuch so anordnen, dass die Anhäufung des Kupfersulfats vermieden wurde, indem ein dauernder Strom gesättigter Doppelsalzlösung der Diffusion unterworfen wurde. Diese Lösung diffundierte gegen einen Strom reines Wasser, und von Zeit zu Zeit analysierte ich das Diffusat. Wenn die angegebene Erklärung richtig ist, sollte Kaliumsulfat in einem konstanten Überschuss vorhanden sein. Die gefundenen Zahlen bestätigen diese Erwartung.

Tabelle IX.

Diffusion von $K_2Cu(SO_4)_2$ in einen Strom. Temperatur 14·7°.

Zeit in Stunden	2	3	4	20	Mittel
Im Diffusat Molekeln K_2SO_4	86·1	85·1	84·4	85·2	85·2

Um den Rüdorffschen Versuch noch weiter zu übertreiben, diffundierte ich einen Strom gesättigter Doppelsalzlösung neben festem Salz im Dialysator, das Diffusat wurde stets erneuert durch einen Strom reines Wasser. Obwohl hier die innere Flüssigkeit stets möglichst konzentriert war, wie beim Rüdorffschen Versuch, war noch derselbe konstante Überschuss von Kaliumsulfat zu erwarten, der schon oben gefunden worden ist. Die Zahlen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle X.

Diffusion von $K_2Cu(SO_4)_2$ neben festem Salz in einen Strom. Temperatur 15·0°.

Zeit in Stunden	$1^1/_2$	$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$	Mittel
Im Diffusat Molekeln K_2SO_4	85·4	84·9	84·7	85·8	84·6	85·4	85·1

Der Mittelwert der relativen Diffusion des Kaliumsalzes, 85·1, ist also fast genau gleich dem im Falle, wo kein festes Salz vorhanden war, 85·2.

Der Apparat, mittelst dessen die Diffusionsversuche ausgeführt wurden, ist in der beistehenden Fig. 2 dargestellt. Die Salzlösung tropfte aus einer grossen Vorratflasche durch die Röhre *a* in das Innere des Pergamentpapierschlauches *b*. Letzterer war fast vollständig ausgefüllt durch eine weite Glasröhre *c*, die unten mit mehrfachen Ausbiegungen und an ihrer Oberfläche mit einer Anzahl warzenförmiger Erhöhungen versehen war; oben ging diese Röhre in einen Heber aus. Hierdurch wurde bewirkt, dass die durch Diffusion veränderte Lösung alsbald abgeführt wurde, ohne sich mit der frisch hinzufliessenden vermischen zu können. Durch *d* tropfte reines Wasser zu, während das salzhaltige

Diffusat durch einen bis auf den Boden des Standcylinders reichendes Heberrohr *e* abgeführt wurde. Bei den Versuchen mit festem Salz wurde *c* durch eine kleinere Röhre ersetzt und ein schmaler Beutel aus Muslin, welcher das Salz enthielt, eingehängt.

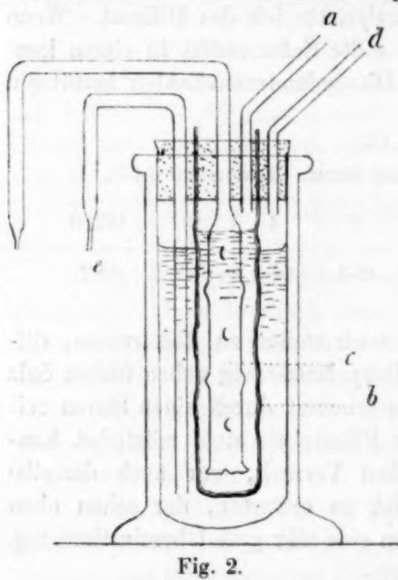


Fig. 2.

Es ist also bewiesen, dass die Molekeln der Bestandteile dieses Doppelsalzes in Lösung unabhängig voneinander diffundieren, und die Vermutung liegt nahe, dass die Doppelmolekeln nur in dem festen Salz existieren und gar nicht in Lösung.

Dieser Versuch könnte auf beliebige andere doppelsalzbildende Salzpaare ausgedehnt werden, doch gelten diese Betrachtungen nur bei den eigentlichen Doppelsalzen, nicht aber bei den Salzen der komplexen Säuren.

Zuletzt wünsche ich Herrn Professor Ostwald meinen wärmsten Dank auszusprechen für seinen wertvollen Rat in der Ausführung dieser Arbeit, wodurch er mich sehr verpflichtet hat.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Februar 1891.

Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Metalle.

Von

G. Meyer.

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes von Metallen lässt sich erhalten durch Messung der elektromotorischen Kräfte von Elementen, welche nach dem Schema:

Konzentriertes Amalgam.	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles.	Verdünntes Amalgam.

zusammengesetzt sind.

Die elektromotorische Kraft derartiger Kombinationen, welche durch die Konzentrationsverschiedenheit der Elektroden bedingt ist, lässt sich berechnen vermittelst der Formeln, welche Herr v. Helmholtz [1]) gegeben hat für die durch Konzentrationsunterschiede des Elektrolyten hervorgerufenen Spannungen. Es werden diese Betrachtungen angeschlossen an Konzentrationsänderungen der Amalgame, welche bei konstanter Temperatur auf zwei verschiedenen Wegen in vollkommen reversibler Weise vor sich gehen. Die auf beiden Wegen gewonnene Arbeit muss die nämliche sein. Wir haben zwei Amalgame 1 und 2; in dem ersten ist 1 gr Hg verbunden mit c_1 gr Metall, in dem zweiten mit c_2 gr Metall, wo $c_1 > c_2$, also 1 konzentrierter als 2 ist. Bezeichnet man das Molekulargewicht des Metalles mit M, so ist 1 gr Hg verbunden mit $\frac{c_1}{M}$ bez. $\frac{c_2}{M}$ Molekülen Metallen oder 1 Molekül Metall ist gelöst in $\frac{M}{c_1}$ gr bez. $\frac{M}{c_2}$ gr Hg. Der erste umkehrbare Weg, auf welchem man eine Konzentrationsänderung herbeiführen kann, besteht nun darin, dass man die beiden Amalgame mit einer Salzlösung des in den Amalgamen enthaltenen Metalles in Berührung bringt und in den äusseren Schliessungskreis der Amalgame eine elektromotorische Kraft E' einschaltet, welche in einer Sekunde das elektrochemische Äquivalent q gr

[1]) v. Helmholtz, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **2**, 825. 1882.

des Metalles von 1 nach 2 überführt. Die dabei geleistete Arbeit hat den Betrag

$$W' = E' \quad (1)$$

In den Betrachtungen des Herrn v. Helmholtz ist nun der zweite ebenfalls vollkommen reversible Weg eine durch Verdunstung von *Hg* vor sich gehende Konzentrationsänderung, bei welcher dieselbe Temperatur herrscht wie bei der elektrolytischen Überführung des Metalles. Zur Berechnung der auf dem zweiten Wege gewonnenen Arbeit ist erforderlich die Kenntnis der Spannkraftserniedrigung des *Hg*-Dampfes über Amalgamen, welche man erhält, wenn man die Gültigkeit des Wüllnerschen Gesetzes für Amalgame voraussetzt. Da nun nach dem Raoultschen Gesetze das Produkt aus dem Molekulargewicht des gelösten Metalles und der relativen Spannkraftserniedrigung des *Hg*-Dampfes eine Konstante ist, deren Betrag dem hundertsten Teile des Molekulargewichtes des Quecksilbers gleichkommt, so erkennt man, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der elektromotorischen Kraft unserer Elemente und dem Molekulargewicht des gelösten Metalles. Führt man die Berechnung der Arbeit wirklich aus, wie Herr v. Türin[1]) dies gethan hat, so zeigt sich, dass aus dem Resultat das Molekulargewicht des Quecksilbers herausfällt.

An Stelle des zweiten umkehrbaren Prozesses lässt sich nun ein anderer setzen, welcher die Kenntnis der Spannkraftserniedrigung des *Hg*-Dampfes über Amalgamen vermeidet und eine direkte Beziehung zwischen der beobachteten elektromotorischen Kraft und dem Molekulargewicht des in dem Amalgam enthaltenen Metalles liefert. Zu dem Zwecke denken wir uns die Amalgame eingeschlossen in mit Kolben versehene Cylinder, deren Wände durchlässig sind für das *Hg*, undurchlässig für das Metall. Die Cylinder tauchen in ein Gefäss mit *Hg*. Es kommt jetzt darauf an auf reversiblem Wege q gr Metall von 1 nach 2 überzuführen und die bei diesem Vorgange gewonnene Arbeit zu bestimmen. Wir trennen von dem Amalgam 1 eine Menge ab, welche 1 Molekül Metall und demgemäss $\frac{M}{c_1}$ gr *Hg* enthält und bringen sie in einen Cylinder mit halbdurchlässiger Wand, welcher wie die beiden andern in *Hg* eintaucht. Durch Aufziehen des Kolbens lässt man so viel *Hg* in das Amalgam eintreten, dass die Konzentration der von 2 gleich wird. Die dabei gewonnene Arbeit wird mit I bezeichnet. Der Inhalt des Kolbens wird in 2 entleert und mit Hilfe des Kolbens und

---

[1]) v. Türin, diese Zeitschr. 5, 340. 1890; 7, 221. 1891.

der halbdurchlässigen Wand werden die mit einem Molekül Metall verbundenen $\frac{M}{c_2}$ gr *Hg* entfernt. Die aufgewendete Arbeit sei II. Schliesslich wird ebenfalls durch Kolben und Cylinder in 1 die mit einem Molekül verbundene Menge von $\frac{M}{c_1}$ gr *Hg* eingeführt; die entsprechende Arbeitsgrösse sei III. Wenn man nun annimmt, dass die Amalgame so verdünnt sind, dass ein weiterer Quecksilberzusatz keine Wärmetönung hervorruft, so ist

$$\mathrm{II} + \mathrm{III} = 0,$$

weil mit beiden Amalgamen bei derselben Temperatur Änderungen vorgenommen sind um das Volumen, in welchem 1 Gramm-Molekül Metall gelöst ist. Die bei dem ganzen Prozesse gewonnene Arbeit beschränkt sich also auf I. Es ist die ein Molekül Metall enthaltende Lösung von dem osmotischen Drucke p_1 zu dem Drucke p_2 bei isothermischer Ausdehnung gebracht. Wird bei einem solchen Vorgange der Druck um dP vermindert, so ist nach dem von van't Hoff[1]) gegebenen gemeinschaftlichen Ausdrucke für die Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro die gewonnene Arbeit

$$dW = 845{\cdot}05 \frac{dP}{P} T$$

in Kilogrammmetern, wo P den anfänglichen osmotischen Druck bezeichnet. In C. G. S.-Einheiten hat man

$$dW = 84505 \times 980{\cdot}6 \cdot T \frac{dP}{P}.$$

$$dW = 82865000\ T \frac{dP}{P}.$$

Bei einer Veränderung des osmotischen Druckes von p_1 bis p_2 bekommen wir für die Arbeit, welche von dem 1 Molekül Metall enthaltenden Amalgam geleistet wird,

$$W = 82865000\ T \log \operatorname{nat} \frac{p_1}{p_2},$$

oder, da sich die Grössen p_1 und p_2 wie c_1 und c_2 verhalten,

$$W = 82865000\ T \log \operatorname{nat} \frac{c_1}{c_2}$$

$$W = \frac{82865000\ T \log \operatorname{brigg} \frac{c_1}{c_2}}{\log \operatorname{brigg} e}$$

[1]) van't Hoff, Diese Zeitschr. 1, 492. 1887.

$$W = 1{\cdot}908 \times 10^8\, T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}.$$

Werden auf diesem Wege q gr oder $\frac{q}{M}$ Moleküle Metall von 1 nach 2 gebracht, so ist die gewonnene Arbeit

$$W' = \frac{q}{M} 1{\cdot}908 \times 10^8\, T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2},$$

welche der durch die Gleichung (1) bestimmten gleich ist, so dass man hat

$$E' = \frac{q}{M} 1{\cdot}908 \times 10^8\, T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}.$$

In Volt wird diese elektromotorische Kraft

$$E = 1{\cdot}908 \frac{q}{M} T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2} \tag{2}$$

$$M = \frac{1{\cdot}908\, q\, T}{E} \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}. \tag{3}$$

Die Elemente, deren Spannung soeben berechnet wurde, haben die Eigenschaft eine elektromotorische Kraft zu besitzen, welche der absoluten Temperatur proportional ist und unabhängig von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, in welchem man das Metall löst und ferner unabhängig von der Beschaffenheit des Elektrolyten, solange als solcher ein Salz des Metalles verwendet wird. Die erste und die letzte Eigenschaft sind bei Gelegenheit dieser Untersuchung festgestellt, nachdem ich die erste[1]) schon bei einer früheren Untersuchung an derartigen Elementen nachgewiesen hatte.

Die theoretischen Betrachtungen haben zur Voraussetzung, dass die Amalgame sich wie Lösungen verhalten. In aller Strenge ist dies jedenfalls nicht zutreffend, denn bei der Erstarrung friert nicht das Lösungsmittel aus, sondern ein festes Amalgam wird abgeschieden. Beim Siedepunkte dagegen wird sich wegen der Verschiedenheit der Siedepunkte von Metall und Quecksilber hauptsächlich reiner Quecksilberdampf entwickeln, gerade wie aus einer Salzlösung nur reines Wasser verdampft. Es ist daher von grosser Bedeutung für die Begründung dieser Methode der Molekulargewichtsbestimmung, dass die Betrachtungen des Herrn v. Helmholtz zu demselben Resultat führen wie diejenigen, welche den osmotischen Druck benützen. Im Grunde genommen ist die Berechtigung der Auffassung eines Amalgams als einer Lösung nur durch den Erfolg gegeben. Die Methode wird versagen, wenn man als Lösungs-

[1]) G. Meyer, Wied. Ann. **40**, 244. 1890.

mittel für das zu untersuchende Metall nicht Quecksilber, sondern ein anderes Metall wählt, so dass die grosse Verschiedenheit der Siedepunkte fortfällt. In der That haben mir Versuche mit verschieden stark legierten Metallen, welche als Elektroden in Salze des Legierungsmittels eintauchten, elektromotorische Kräfte ergeben, welche nicht durch die oben entwickelte Formel darstellbar sind.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah durch direkte Ablesung am Kapillarelektrometer, welches zu dem Zwecke geaicht war. Ein mit einem Clark-Element verglichenes Daniellsches Element wurde durch einen grossen äusseren Widerstand geschlossen und von zwei passend gewählten Punkten desselben zum Kapillarelektrometer abgezweigt. Im Verlaufe der Untersuchung kamen mehrere Kapillaren von verschiedener Empfindlichkeit zur Anwendung.

Die Amalgame wurden so hergestellt, dass man zunächst ein konzentriertes Amalgam machte und von diesem aus die verdünnteren bildete. Von *Cd, Sn, Pb* wurden gewogene Mengen in bekannten Gewichten Quecksilber gelöst; der Prozentgehalt dieser Amalgame betrug der Reihe nach: 13·36 %, 41·52 %, 50·41 %. Die Amalgame von *Zn* und *Na* hatten einen Metallgehalt von 8·03 % und 0·42 %, welcher bestimmt wurde dadurch, dass man gewogene Mengen längere Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmte und das Gewicht des zurückbleibenden Quecksilbers ermittelte. Das *HgNa* wurde stets unter einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt. Kupferamalgam liess sich dadurch erhalten, dass man in eine gewogene Menge *Hg* auf elektrolytischem Wege *Cu* aus $CuSO_4$ einführte, und die abgeschiedene *Cu*Menge durch den in einem Wasservoltameter gleichzeitig entwickelten Wasserstoff bestimmte. Das gewonnene *CuHg* von 0·217 % wurde mit destilliertem Wasser abgespült, mit Fliesspapier von dem anhängenden Wasser befreit und in einem Exsikkator unter Evakuieren getrocknet. Aus diesen Amalgamen wurden die zu den Versuchen benutzten sehr verdünnten hergestellt, indem man geringe Mengen derselben in gewogene Quecksilbermengen eintrug und deren Gewichtszunahme bestimmte. Bei der grossen Verdünnung wurde selbst *HgNa* während der Bereitung nicht merklich oxydiert. Die Elemente, welche *Zn-, Cd-, Pb-, Sn-, Cu*-Amalgame enthielten, bestanden aus zwei etwa 8 cm langen Glasröhren, in deren unten zugeschmolzenen Enden Platindrähte eingeschmolzen waren. Die beiden Röhren wurden mit den Amalgamen gefüllt, so dass der Boden bedeckt war, und der Elektrolyt unmittelbar nachher darüber geschichtet. Beide Röhren wurden durch einen Heber verbunden, welcher durch ein mit einem Glashahn absperrbares Rohr angesaugt wurde.

Von den beiden Platindrähten aus führten die Zuleitungen zum Elektrometer. Eine derartige Methode war nicht anwendbar für *HgNa*, weil dieses selbst bei sehr schnellem Arbeiten durch gesättigte Salzlösungen oxydiert wurde. Hier kamen Trichter mit fein ausgezogenen Spitzen zur Verwendung, welche beide feine Strahlen der verschieden konzentrierten Amalgame in dasselbe mit einer konzentrierten Natronsalzlösung gefüllte Gefäss eintreten liessen. Durch die Wand der Trichterrohre hindurchgeschmolzene Platindrähte vermittelteten die Verbindung mit dem Elektrometer. Mit jedem Metall wurden zwei voneinander unabhängige Beobachtungsreihen angestellt, deren Resultate in der folgenden Tabelle enthalten sind.

t	c_1	c_2	Volt	M	E berechnet
Zn Reihe I. Elektrolyt $ZnSO_4$ $E = 0{\cdot}006429 \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [7·8081]					
11·6	0·003366	0·00011305	0·0419	64·4	0·0416
67·5	„	„	0·0516	62·5	0·0497
18·0	„	„	0·0433	63·7	0·0425
18·0	„	„	0·0415	66·4	0·0425
			Mittel	64·2	
			Atomgewicht	64·9	
Zn Reihe II. Elektrolyt $ZnSO_4$.					
12·4	0·002280	0·0000608	0·0474	60·9	0·0445
58·2	„	„	0·0520	64·5	0·0517
0·0	„	„	0·0452	61·1	0·0426
60·0	„	„	0·0520	64·8	0·0519
			Mittel	62·8	
			Atomgewicht	64·9	
Cd Reihe I. Elektrolyt CdJ_2 $E = 0{\cdot}01109 \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [8·0451]					
16·3	0·0017705	0·00005304	0·0433	112·9	
12·6	„	„	0·0461	104·7	
60·1	„	„	0·0562	100·2	
			Atomgewicht	112	
Cd Reihe II. Elektrolyt CdJ_2.					
13·0	0·0005937	0·00007035	0·0260	113·0	
13·3	„	„	0·0264	111·4	
			Atomgewicht	112	
Pb Elektrolyt $(C_2H_3O_2)_2Pb$ $E = 0{\cdot}02048 \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [8·3106]					
21·1	0·001811	0·0005857	0·0143	206·1	
18·8	0·0013963	0·0004646	0·0141	202·2	
			Atomgewicht	206·4	
Sn Elektrolyt $SnCl_2$ (*Sn* zweiwertig) $E = 0{\cdot}011637 \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [8·0659]					
20·0	0·000792	0·0000800	0·0271	125·3	
20·9	0·0005866	0·0001637	0·0153	124·3	
			Atomgewicht	117·5	

t	c_1	c_2	Volt	M	Elektrolyt
Cu Elektrolyt $CuSO_4$ $E = 0{\cdot}00626 \, \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [7·7966]					
17·3	0·0003874	0·00009587	0·01815	63·3	
20·8	0·0004472	0·00016645	0·0124	63·7	
			Atomgewicht	63·2	
Na $E = 0{\cdot}004556 \, \frac{T}{M} \log \text{brigg} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)$. [7·6586]					
20·2	0·0003325	0·0000953	0·0327	22·2	$NaCl$
18·5	0·000282	0·0000982	0·0248	24·5	CO_3Na_2
12·0	0·0002233	0·0001006	0·0174	25·9	SO_4Na_2
			Atomgewicht	23·0	

Die in [ ] eingeschlossenen Zahlen bedeuten die Logarithmen der darüberstehenden.

Aus den mitgeteilten Zahlen ist zu ersehen, dass sich für die Molekulargewichte der Metalle Werte ergeben, welche mit dem Atomgewicht nahe zusammenfallen, so dass sich als Resultat der Untersuchung der Satz aussprechen lässt: Die Metalle *Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na* sind in Quecksilberlösung einatomig, und zwar bei Temperaturen, welche von der Zimmertemperatur wenig abweichen. Die Bestimmung ist unabhängig von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels. Die Zinkamalgam enthaltenden Elemente wurden bei Temperaturen zwischen 0° und 60° untersucht. Die gemessenen elektromotorischen Kräfte lassen sich berechnen nach der Formel (2), wenn man weiss, dass das *Zn* einatomig ist. Die berechneten Werte sind in der letzten Kolumne der Tabelle mitgeteilt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die Elemente, in denen der Elektrolyt CdJ_2 war, besassen eine mit der Zeit wachsende elektromotorische Kraft; deshalb wurden aus den späteren Beobachtungen geringere Werte des Molekulargewichts gefunden, als aus den ersten. Da aber die ersten Beobachtungen mit dem Atomgewicht genügend übereinstimmende Werte liefern, so ist auf die spätere Abnahme kein Gewicht zu legen. Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Molekulargewichts von Zinn, weil eine Zinnchlorürlösung sehr bald einen Niederschlag absetzt. Dies konnte nicht vollständig vermieden werden dadurch, dass man luftfreies Wasser zum Auflösen des Salzes anwendete und die Lösung luftfrei benutzte. Die Amalgame bedeckten sich bald mit einem weisslichen Niederschlage, welcher eine Verminderung der elektromotorischen Kraft hervorrief. Hieraus erklären sich die hohen Werte für das Molekulargewicht. In den *HgNa*-Elementen wurden drei verschie-

dene Elektrolyte angewendet, wobei sich die aus der Theorie folgende Thatsache bestätigte, dass die elektromotorische Kraft der Elemente von diesem Typus unabhängig ist von dem Elektrolyten, so lange dieser ein Salz des betreffenden Metalls ist. Beobachtungen mit Kaliumamalgam und KCl als Elektrolyten misslangen, wahrscheinlich, weil das zur Herstellung des Amalgams verwendete Kalium nicht völlig rein war. Die elektromotorischen Kräfte waren stets zu hoch und ergaben ein Molekulargewicht kleiner, als das Atomgewicht.

Die Molekulargewichte der Metalle in Quecksilberlösung sind bereits Gegenstand einer Untersuchung von Ramsay[1]) gewesen, welcher nach der Dampfdruckmethode arbeitete. Seine Angaben beziehen sich auf wesentlich höhere Temperaturen (250° bis 360°), als ich sie anwendete. Auffallend sind unter seinen Resultaten die Angaben für *Na*, *K*, *Ba*, deren Molekulargewichte gleich der Hälfte des Atomgewichts gefunden sind. Ich habe eine Bestätigung dieses Resultats für *Na* bei der angewandten niederen Temperatur nicht gefunden, sondern es hat sich ergeben, dass das *Na* wie die übrigen untersuchten Metalle einatomig ist.

Die Methode Molekulargewichte von Metallen durch Messung elektromotorischer Kräfte von Elementen zu bestimmen, welche aus verschieden konzentrierten Amalgamen als Elektroden und einem Salz des Metalls als Elektroden bestehen, ist von Herrn v. Türin angegeben worden. Seine Abhandlung wurde publiziert, nachdem ich bereits mehrere Molekulargewichte auf diesem Wege bestimmt hatte[2]). Eine andere von Herrn v. Türin vorgeschlagene Methode, nach welcher die Spannung von Elementen:

Quecksilber | Quecksilbersalz | Amalgam

gemessen werden muss, habe ich nicht angewendet wegen der Schwierigkeit, ein geeignetes Quecksilbersalz aufzufinden.

---

[1]) W. Ramsay, diese Zeitschr. **3**, 359. 1889.

[2]) G. Meyer, Wied. Ann. **40**, 244. 1890. Nachschrift.

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i./B., März 1891.

Über die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische.

Von

Dr. J. Roszkowski.

Wenn ein gleichmässiges Gemisch zweier Gase, welche fähig sind sich unter Wärmeentwicklung zu verbinden, an einem Punkte auf die Entzündungstemperatur erwärmt wird, so schreitet die Verbrennung rasch durch die ganze Masse fort; durch die dabei stattfindende Temperaturerhöhung entsteht in geschlossenen Gefässen ein bedeutender Druck, welcher eventuell die Zerstörung des Gefässes hervorrufen kann, — dieser Vorgang wurde von Bunsen als „Verbrennung unter Explosion" bezeichnet.

Wird das explosive Gemisch durch Gase, die nicht an der Reaktion teilnehmen, verdünnt, so wird die Heftigkeit der Explosion stufenweise schwächer, ebenso nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle bis zu einer gewissen Grenze, wo die Fortpflanzung nicht mehr stattfindet, ab: „Explosions- oder Entzündungsgrenze".

Wie man aus den früher von Davy, Bunsen, A. Wagner und in neuester Zeit von Berthelot, Mallard und Le Chatelier, wie auch von Lehmann und Wüllner angestellten Versuchen schliessen kann, wird die Explosionsfähigkeit durch die Menge und Natur der indifferenten Gase, durch die Gestalt des Gefässes und endlich durch die Art und Stärke des Zündungsmittels beeinflusst: die Explosionsgrenzen sind also durchaus nicht konstante Grössen für bestimmte Gasarten, sondern mit den Versuchsbedingungen mehr oder weniger veränderlich.

Über den Einfluss der Anfangstemperatur des Gasgemisches auf die Verschiebung der Explosionsgrenzen liegen bis jetzt noch keine experimentellen Untersuchungen vor. Man kann allerdings die Verschiebung der Explosionsgrenze durch erhöhte Anfangstemperatur mit Hilfe der thermochemischen Daten berechnen[1]), es schien mir jedoch

[1]) Vergl. Schlussbemerkungen.

zweckmässig, diese Voraussetzung auf experimentellem Wege zu prüfen, und im nachfolgenden teile ich die Anordnung und die Ergebnisse meiner Versuche mit.

Die zu Versuchen benutzten Gase wurden bei allen Bestimmungen mit Wasserdampf gesättigt bei einer Temperatur von 15° bis 20° gemessen. Ausgenommen sind drei Versuchsreihen, welche mit durch P_2O_5 getrockneten Gasmischungen vorgenommen wurden.

Als Messinstrument diente die Buntesche Gasbürette. Als Sperrwasser diente das Leitungswasser, welches in grossen Glasflaschen im Zimmer aufbewahrt wurde. Bei Versuchen mit Kohlensäure-Sauerstoffmischungen konnte die Messung nur über Quecksilber vorgenommen werden; ich bediente mich dabei einer Hempelschen Gasbürette. — Schwankungen der Temperatur und des atmosphärischen Druckes mussten bei der kurzen Dauer der Messungen unberücksichtigt bleiben.

Einige Versuche zeigten, dass die Explosionsgrenzen in einem kugelförmigen Gefäss am weitesten auseinanderliegen; demnach wurde zu den Versuchen ein aus einer starkwandigen Glaskugel von circa 40 mm Durchmesser und 35 cm Inhalt bestehendes Gefäss, in welches zwei knieförmig gebogene kapillare Glasröhren mündeten, gewählt. Bei der einen Ansatzstelle der kapillaren Röhren waren zur Entzündung des Gasgemisches zwei Platindrähte (von 0·3 mm Durchmesser), deren innere Enden circa 4 mm von einander abstanden, eingeschmolzen. Die äusseren Enden der Platindrähte wurden um die Kapillarröhren gewickelt und durch Asbestpapierumhüllung von Berührung mit Metallen geschützt. Das Gefäss war auf einem doppelten kupfernen Dreifuss befestigt; je drei Füsse haben horizontale und je drei vertikale Richtung, so dass das Gefäss zur Füllung mit Quecksilber resp. mit Gasgemenge mit den Schenkeln horizontal zur Explosion, dagegen vertikal mit aufwärts gerichteten Kapillaren in ein Luftbad gestellt werden konnte. Der Verschluss des Gefässes wurde durch kurze, starkwandige Gummischlauchstücke, welche über die Enden der Kapillaren gezogen und mit Schraubquetschhähnen verschliessbar waren, bewirkt.

Das zur Erhitzung der Explosionskugeln dienende Luftbad bestand aus einem viereckigen kupfernen Kasten (100 mm weit und 120 mm tief), an welchem in einem Abstand von 155 mm von oben ein zweiter Boden von Kupferblech befestigt war. Das Ganze war mit einem Mantel von Asbestpappe (von 210 mm Höhe), der mit dem oberen Rand des Kastens abschloss, umgeben. Der mit Asbestpappe bekleidete kupferne Deckel war flach und bestand aus zwei Hälften; an der Schnittlinie waren halbrunde Ausschnitte für die Schenkel der Explosionskugel angebracht,

ferner enthielt er eine Thermometerhülse und ein Glimmerfenster. Als Zündungen diente in allen Fällen der Funke eines Ruhmkorffschen Induktionsapparates, der durch ein Bunsensches Chromsäureelement in Thätigkeit gesetzt wurde. Die Funkenlänge betrug 20 mm.

Es muss von vornherein bemerkt werden, dass es nicht angeht ein nicht explodierendes Gemisch höher zu erhitzen und zum zweiten Male den Funken durchschlagen zu lassen, da im Bereiche des Funkenstromes langsame Verbrennung des Gemisches stattfindet, was bei der raschen Diffusion der Gase die Zusammensetzung des Gemisches selbst in Zeiten von weniger als einer Minute stark ändert. Aus diesem Grunde musste die umständliche Methode gewählt werden, nämlich für jede Temperatur durch systematisches Vorgehen die Explosionsgrenzen mittelst einer besonderen Versuchsreihe aufzufinden.

Es sind im ganzen ca. 1000 einzelne Versuche ausgeführt worden, um die Grenze zwischen explosiven und nicht explosiven Gasmischungen unter verschiedenen Verhältnissen genau festzustellen.

Die Versuche erstreckten sich auf: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Leuchtgas, die einmal mit Sauerstoff, dann mit atmosphärischer Luft, und endlich mit Kohlendioxyd-Sauerstoffmischung zur Explosion gebracht wurden. In den unten folgenden Zusammenstellungen finden sich nur diejenigen Versuche verzeichnet, welche zunächst über oder unter der Explosionsgrenze liegen, also gewissermassen die kritische Stelle abgrenzen.

Ich habe in den Tabellen die Ergebnisse in folgender Form geordnet: Gehalt der Grenzmischungen an Knallgas, d. h. theoretisch zusammengesetzter Explosionsmischung, und Volumen der überschüssigen Gase (Verdünnungsmittel), welche auf 1 Volumen Knallgas entfallen.

1. Versuche mit Wasserstoff.

Der zu diesen Versuchen angewandte Wasserstoff wurde direkt aus der Hempelschen Wasserstoffpipette in die Gasbürette eingeleitet, dort das gewünschte Volumen abgemessen und dasselbe mit Sauerstoff auf ungefähr 100 ccm verdünnt. Nach mehrfachem Durchschütteln wurde das Gasvolumen abgelesen. Die zahlreichen Analysen ergaben für Wasserstoff vollständige Reinheit, und für den Sauerstoff im Mittel 98.5 % O und 1.8 % Stickstoff.

Aus der Tabelle 1 ergiebt sich folgendes:

A) Beim Überschuss von Sauerstoff (untere Explosionsgrenze) ergiebt sich, dass der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einen 18.5 mal grösseren Zusatz desselben verträgt, als zur vollständigen

Tabelle 1.

Temperatur	Wasserstoff gemischt mit											Resultate
	A. Sauerstoff			B. atmosphärischer Luft				C. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch $CO_2 : O_2 = 79 : 21$				
	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		
	brennbares Gas H_2	Knallgas $2H_2+O_2$		brennbares Gas H_2	Knallgas $2H_2+O_2$		N_2	brennbares Gas H_2	Knallgas $2H_2+O_2$		CO_2	
15°	9·4	14·10	O_2 6·09	9·2	13·80	O_2 0·98	5·26	11·7	17·55	O_2 0·67	4·02	keine Explosion
	9·7	14·85	5·73	9·5	14·25	0·93	5·08	12·0	18·09	0·64	3·91	Explosion
	90·8	27·6	H_2 2·62	64·7	21·18	H_2 2·34	1·33	68·0	19·20	H_2 2·87	1·33	"
	91·0	27·0	2·70	65·0	21·0	2·42	1·33	68·4	18·96	2·93	1·33	keine Explosion
100°	9·0	13·50	O_2 6·40	9·2	13·80	O_2 0·98	5·26	11·4	17·10	O_2 0·70	4·14	keine Explosion
	9·4	14·10	6·09	9·4	14·10	0·95	5·14	11·7	17·55	0·64	3·91	Explosion
	92·9	21·30	H_2 3·69	68·2	19·08	H_2 2·90	1·33	69·1	18·54	H_2 3·06	1·33	"
	93·3	20·10	3·97	68·5	18·90	2·95	1·33	69·4	18·36	3·05	1·33	keine Explosion
200°	9·0	13·50	O_2 6·40	9·4	14·10	O_2 0·95	5·14	12·5	18·75	O_2 0·60	3·73	keine Explosion
	9·2	13·80	6·24	9·6	14·40	0·92	5·02	12·8	19·20	0·57	3·58	Explosion
	93·3	20·10	H_2 3·97	72·2	16·68	H_2 3·66	1·33	65·1	20·94	H_2 2·84	1·33	"
	93·5	19·50	4·12	72·4	16·54	3·70	1·33	65·5	20·70	2·49	1·33	keine Explosion
300°	9·0	13·50	O_2 6·40	9·1	13·65	O_2 0·99	5·32	13·5	20·25	O_2 0·52	3·41	keine Explosion
	9·2	13·80	6·24	9·6	14·40	0·92	5·02	14·0	21·00	0·48	3·27	Explosion
	93·9	18·30	H_2 4·46	79·2	12·48	H_2 5·68	1·33	61·1	23·34	H_2 1·94	1·33	"
	94·2	17·40	4·74	79·8	12·12	5·91	1·33	61·3	23·22	1·93	1·33	keine Explosion

Verbrennung nötig ist, ohne die Explosionsfähigkeit einzubüssen. Die Wirkung der gesteigerten Temperatur ist, wenn nicht gerade gleich Null, so doch sehr gering, und zwar beträgt der Unterschied der Explosionsgrenzen bei 15° und 100° 0·4 %, eine weitere Steigerung der Anfangstemperatur auf 200° bis 300° bleibt wirkungslos. — Bei der oberen Explosionsgrenze (Überschuss von Wasserstoff) beträgt die Erweiterung bei Steigerung der Temperatur bis 300° 3·1 %, und zwar bis 100° 2·1 %, von da bis 200° 0·4 % und von 200° bis 300° 0·6 %.

B) Bei einem Gemisch von Wasserstoff und Luft ist die Wirkung der Temperatursteigerung auf die untere Grenze nicht zu bemerken, dagegen steigt bei der oberen die Grenze bei 100° um 3·5 %, bei 200° um 4·0 % und bei 300° um 7·2 %, so dass die Explosionsgrenze insgesamt um 14·7 % erweitert wird.

C) Zum Studium eines weiteren indifferenten Gases — Kohlendioxyd — auf die Explosionsfähigkeit einer brennbaren Gasart habe ich

auch die Explosionsgrenzen von Wasserstoff mit einem Gemenge von 21 Volumprozenten Sauerstoff und 79 Volumen Kohlensäure (die genaue Zusammensetzung des stets veränderlichen Gemisches war: vor den Versuchen 20·4% O, nach den Versuchen 21·6 Volumprozente, der Rest ist CO_2 ausser 2% Stickstoff) festgestellt. Das Gemenge ist sozusagen eine atmosphärische Luft, in welcher Stickstoff gegen ein gleiches Volumen Kohlendioxyd vertauscht ist. — Hierbei zeigt sich, dass die Explosionsgrenzen bis 100° sich erweiterten, dabei die obere stärker als die untere, wie dies auch bei Luft der Fall ist, von 100° ab dagegen mit steigender Temperatur sich verengten, so dass eine Mischung, welche bei 15° resp. 100° explodierte, bei 200° nicht mehr entzündlich war, und weiter konnte eine Mischung, welche bei 200° explodierte, bei 300° nicht mehr zur Zündung gebracht werden.

Es ergab sich, dass die Kohlensäure als Verdünnungsmittel die Explosionsgrenzen weit stärker herabdrückt als Stickstoff, wie schon mehrfach konstatiert wurde[1]). Das Fallen der Grenzen mit Temperaturerhöhung über 100° hat seinen Grund vielleicht in Reaktionen, welche die Zusammensetzung der Gemische verändern. Ich habe mehrere der Grenze naheliegende, bei Zimmertemperatur bezw. bei 100° explodierende Gemische auf 200° resp. 300° erwärmt und sie ohne Durchleitung des Induktionsfunkens wieder erkalten lassen, sie waren dann nicht mehr explosionsfähig. Einige weitere solche Gasgemische wurden nach dem Erkalten analysiert. Bei der geringen angewandten Gasmenge ist den Resultaten dieser Analysen ein grosser Wert nicht beizulegen, sie scheinen auf langsamer Verbrennung des Wasserstoffs unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd durch Dissociation der Kohlensäure hinzudeuten. Dass das letztere bei relativ niederer Temperatur stattfinden kann, haben Berthelot[2]), Gautier[3]), Hoffmann[4]), Saint-Claire Deville[5]), Backer[6]) u. a. beobachtet.

Nähere Untersuchung dieser Umstände habe ich vorläufig als dem Ziel meiner Arbeit zu fern liegend unterlassen.

2. Versuche mit Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd wurde durch Erhitzen von feingepulvertem gelben Blutlaugensalz mit der zehnfachen Gewichtsmenge reiner konzentrierter

[1]) E. v. Meyer, Journ. f. pr. Ch. **13**, 125. A. Wagner, Ding. polyt. Journ. **222**, 90; Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl. 309. [2]) Berthelot Bull. de soc. chim. **13**, 90 u. 104; Ann. de chim. et phys. **10**, 72; Compt. rend. **110**, 609. [3]) Gautier, J. B. 1869, S. 24. [4]) Hoffmann und Buff, Lieb. Ann. **113**, 129 und Hoffmann, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 1890, Heft 10. 11 u. 12. [5]) Deville, Compt. rend. **60**, 317. [6]) Backer, Chem. soc. Jour. **47**, 349.

Schwefelsäure dargestellt. Der mittlere Gehalt war 98·5 % CO. Die Einzelheiten der Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.

Temperatur	Kohlenoxyd gemischt mit: A. Sauerstoff			B. atmosphärischer Luft				C. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch $CO_2 : O_2 = 79:21$				Resultate
	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		
	brennbares Gas CO	Knallgas $2CO + O_2$		brennbares Gas CO	Knallgas $2CO + O_2$		N_2	brennbares Gas CO	Knallgas $2CO + O_2$		CO_2	
15°	15·4	23·10	O_2 3·33	14·1	21·15	O_2 0·47	3·25	21·6	32·40	O_2 0·08	1·67	keine Explosion
	15·6	23·40	3·27	14·3	21·55	0·46	3·13	21·9	32·85	0·07	1·62	Explosion
	93·8	18·60	CO 4·37	74·6	15·24	CO 4·23	1·33	72·5	16·50	CO 3·72	1·33	„
	94·1	17·70	4·65	74·8	15·12	4·28	1·33	73·1	16·14	3·86	1·33	keine Explosion
100°	14·4	21·60	O_2 3·63	13·0	19·50	O_2 0·55	3·56	20·0	30·0	O_2 0·20	2·13	keine Explosion
	14·7	22·05	3·53	13·2	19·80	0·54	3·50	20·2	30·3	0·19	2·10	Explosion
	94·6	16·20	CO 5·11	77·2	13·68	CO 4·97	1·33	74·8	15·12	CO 4·21	1·33	„
	94·8	15·60	5·41	77·6	13·44	5·10	1·33	75·1	14·94	4·35	1·33	keine Explosion
200°	13·9	20·85	O_2 3·75	12·2	18·30	O_2 0·63	3·83	25·3	37·95	O_2 0·03	1·57	keine Explosion
	14·4	21·60	3·63	12·5	18·75	0·60	3·20	26·0	39·00	0·02	1·51	Explosion
	95·2	14·4	CO 5·94	80·4	11·76	CO 6·17	1·33	70·0	18·00	CO 3·22	1·33	„
	95·4	13·8	6·40	80·6	11·64	6·26	1·33	70·4	17·76	3·23	1·33	keine Explosion
300°	23·7	35·53	O_2 1·81	20·6	30·90	O_2 0·18	2·05	38·0	37·20	CO 0·35	1·33	keine Explosion
	24·1	36·15	1·76	21·0	31·50	0·17	2·00	38·2	37·08	0·37	1·33	Explosion
	92·5	22·5	CO 3·40	57·4	25·56	CO 1·57	1·33	62·9	22·26	CO 2·15	0·33	„
	92·8	21·6	3·62	58·0	25·20	1·63	1·33	63·4	21·96	2·22	0·33	keine Explosion

A) Die steigende Temperatur bis einschliesslich 200° bewirkt Erweiterung der Explosionsgrenzen einer Sauerstoffkohlenoxydmischung; die Differenz bis 100° ist 0·9 %, von 100° bis 200° 0·4 %. Bei 300° sinken die Explosionsgrenzen, vermutlich durch stattgefundene langsame Vereinigung der Gase. Die Grenzwerte sind 0·086 Volumen und 3·140 Volumen O_2 auf 1 Volumen CO, in Prozenten 21·4 und 92·5 Volumprozente.

B) Die an der Grenze liegenden explosiven Gemische von Kohlenoxyd und Luft zeigen, dass die Einwirkung des Stickstoffs als Verdünnungsmittel von der des Sauerstoffs nicht wesentlich verschieden ist. Die Explosionsgrenzen erweitern sich bis 200°, bei 300° findet ein starker Abfall statt. Die äussere erweiterte sich beim Überschuss von

atmosphärischer Luft bei 100° um 1·1 %, von da bis 200° wieder um 1·1 %, und fällt dann bei 300° um 6·7 %. Die innere Grenze zeigt beim Überschuss von brennbarem Gas folgende Verschiebung: bei 100° 2·6 % höher, bei 200° um weitere 3·2 %, und fällt von da bei 300° um 17·2 %.

Wie stets bei Anwendung von Luft sind die Differenzen an der oberen Grenze bedeutender, da eine gegebene Differenz im Sauerstoffgehalt der Gemische eine fünfmal so grosse Veränderung in dem Luftgemische bewirkt.

C) Der Sauerstoffgehalt der Kohlensäuresauerstoffmischung betrug bei Beginn der Versuchsreihe 21·5 %, nach Beendigung derselben 19·6 %, im Mittel 20·6 Volumprozente. Die Grenzen sind bedeutend engere als bei den Versuchen mit atmosphärischer Luft; es zeigte sich wieder der schädliche Einfluss des Kohlendioxyds. Die Explosionsgrenzen erweiterten sich bis 100° bei der oberen Grenze um 1·7 %, bei der unteren um 2·3 %, um bei weiterer Temperatursteigerung rasch zu sinken, und zwar bei 200° um 4·1 % bezw. 2·5 %, von da ab bis 300° um 16·1 % resp. 9·6 Volumprozente. Der Grund dieser Erscheinung ist in allmählicher Vereinigung von O_2 und CO zu suchen. (Gemische von 25·3, 26·6, 27·1 und 71·7 CO, welche alle bei gewöhnlicher Temperatur explodieren, explodierten nach vorhergehender Erhitzung auf 300° nicht mehr.) Auch die Analyse des Inhalts der Kugel, nach welcher sich der Gehalt von CO vermindert hatte, die Kohlensäure aber zunahm, bestätigte diese Vermutung.

Eine eigentümliche Erscheinung, die auf der langsamen Vereinigung der Gase im Bereiche des Funkenstromes beruhte, machte sich hier besonders bemerklich, nämlich eine hellleuchtende blaue Aureole um die Drähte. Nach Auftreten dieser Erscheinung findet oft noch eine schwache Verpuffung statt.

3. Versuche mit Methan.

Zur Darstellung von Grubengas wurde ein fein gepulvertes inniges Gemisch von 1 Teil entwässertem Natriumacetat und 5 Teilen Natronkalk in einer eisernen Röhre zu schwacher Rotglut erhitzt. Das Gas wurde zur Reinigung durch rauchende Schwefelsäure, um Aceton und schwere Kohlenwasserstoffe zu absorbieren, gewaschen, sodann zur Verbrennung von Wasserstoff über schwach glühendes Kupferoxyd und hierauf durch starke Kalilauge geleitet. Das Gas enthielt 96 Volumprozente Methan. Bei der Verbrennung mit Luft über Palladiumdraht wurde die Abwesenheit geringer Mengen von Wasserstoff konstatiert.

Tabelle 3.

Temperatur	Grubengas gemischt mit											
	A. Sauerstoff			B. atmosphärischer Luft				C. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch $CO_2 : O_2 = 79 : 21$				Resultate
	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		
	brennbares Gas CH_4	Knallgas $CH_4 + 2O_2$		brennbares Gas CH_4	Knallgas $CH_4 + 2O_2$		N_2	brennbares Gas CH_4	Knallgas $CH_4 + 2O_2$		CO_2	
15°	6·0	18·00	O_2 4·55	5·7	17·10	O_2 0·43	4·40	8·7	26·10	O_2 0·03	2·79	keine Explosion
	6·3	18·90	4·29	6·0	18·00	0·37	4·17	9·0	27·00	0·07	2·69	Explosion
	57·0	32·25	CH_4 1·46	13·0	26·10	CH_4 0·16	2·66	11·6	26·52	CH_4 0·10	2·66	„
	57·3	32·02	1·48	13·2	26·04	0·17	2·66	11·9	26·43	0·11	2·66	keine Explosion
100°	5·7	17·10	O_2 4·84	5·5	16·5	O_2 0·47	4·58	8·5	25·50	O_2 0·05	2·87	keine Explosion
	6·0	18·00	4·55	5·7	17·1	0·43	4·40	8·7	26·10	0·03	2·79	Explosion
	57·2	32·10	CH_4 1·44	13·0	26·10	CH_4 0·16	2·66	12·0	26·40	CH_4 0·12	2·66	„
	57·4	31·95	1·46	13·2	26·04	0·17	2·66	12·2	26·34	0·13	2·66	keine Explosion
200°	5·2	15·60	O_2 5·39	5·5	16·50	O_2 0·47	4·58	8·5	25·50	O_2 0·05	2·87	keine Explosion
	5·6	16·80	4·95	5·8	17·40	0·41	4·40	8·7	26·10	0·03	2·79	Explosion
	57·6	31·80	CH_4 1·47	13·0	26·10	CH_4 0·16	2·66	12·4	26·28	CH_4 0 14	2·66	„
	57·8	31·65	1·48	13·2	26·04	0·17	2·66	12·6	26·22	0·15	2·66	keine Explosion
300°	4·9	14·7	O_2 5·81	5·5	16·50	O_2 0·47	4·58	8·2	24·60	O_2 0·07	2·98	keine Explosion
	5·2	15·6	5·39	5·8	17·40	0·41	4·33	8·5	25·50	0·05	2·87	Explosion
	57·6	31·8	CH_4 1·47	13·4	25·98	CH_4 0·18	2·66	12·2	26·34	CH_4 0·13	2·66	„
	58·0	31·5	1·50	13·6	25·92	0·19	2·66	12·4	26·28	0·14	2·66	keine Explosion

A) Wie man aus der Tabelle ersehen kann, bedarf Sumpfgas, um mit Sauerstoff eine explosive Mischung zu bilden, etwa ein Drittel des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs, und verträgt einen circa 7·3mal grösseren Überschuss, als nach der Gleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ erforderlich ist. An der unteren Grenze bewirken je 100° Temperaturerhöhung eine Erweiterung um 0·4 %, an der oberen Grenze ist dieselbe verhältnismässig sehr klein. Gesteigerte Temperatur hat also einen nur sehr geringen Einfluss auf die Explosionsfähigkeit der Grubengassauerstoffmischung.

B) Die Explosionsgrenzen des Grubengases mit Luft ergaben bei gewöhnlicher Temperatur, dass der in dem Luftquantum vorhandene Sauerstoff fast doppelt so gross sein muss (1·3230 Volumen), als bei Anwendung von reinem Sauerstoff (0·7517) erforderlich ist. Das Maximum der atmosphärischen Luft, bei welchem das Grubengas noch ex-

plosive Mischung bilden kann, beträgt auf ein Volumen CH_4 3·290 Volumen O_2 bezw. 15·65 Volumen atmosphärische Luft; es darf danach das Luftvolumen fast gleich gross genommen sein, wie dasjenige des reinen Sauerstoffs. Gesteigerte Temperatur ist auf die Explosionsgrenzen von Grubengasluftmischungen von unbedeutendem Einfluss.

C) Der Gehalt des Kohlensäuresauerstoffgemisches schwankte während den Versuchen zwischen 20·4 und 21·2 Volumprozenten Sauerstoff. Die Kohlensäure beeinträchtigt, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, die Explosionsfähigkeit des Methans viel mehr, als das gleiche Volumen Stickstoff. Die Explosionsgrenzen sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr eng, sie liegen zwischen 9·0 und 11·4 Volumprozenten CH_4, also nahe an der theoretischen Verbrennungsmischung. Gesteigerte Temperatur ist übereinstimmend mit den oben gemachten Beobachtungen ohne merkliche Wirkung: an der unteren Grenze beträgt die Erweiterung 0·2 % für je 100°.

4. Versuche mit Leuchtgas.

Da das Leuchtgas ein innerhalb gewisser Grenzen stets wechselndes Gemisch von Wasserstoff, Methan, Äthylen mit Homologen, Benzoldampf, Kohlenoxyd, ferner Acetylen, u. a. mit Kohlensäure und Luft als Verunreinigungen ist, so haben die Zahlen einen relativen Wert, sie gelten nur für das zur Zeit der Versuche von den Gaswerken der Stadt Karlsruhe gelieferte Gas. Indessen sind die Schwankungen in der Zusammensetzung doch nicht erheblich genug, um die Übertragung der Ergebnisse auf zu anderen Zeiten an anderen Orten geliefertes Steinkohlengas auszuschliessen. Die Zusammensetzung des Karlsruher Leuchtgases war zur Zeit der Versuche im Mittel:

Wasserstoff	49·4	Volumproz.
Grubengas	34·5	„
Kohlenoxyd	6·4	„
Schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Benzol etc.)	5·3	„
Kohlensäure	2·0	„
Stickstoff	2·4	„
	100	Volumproz.

A) Nach folgenden Resultaten bedarf ein Volumen Leuchtgas, um bei Zimmertemperatur eine explosive Mischung zu bilden, 0·4358 Volumen Sauerstoff[1]) und verträgt, ohne an Explosionsfähigkeit zu verlieren,

[1]) Die zur Verbrennung notwendige Menge beträgt, wie Versuche zeigten, nahe an 1 Vol. Sauerstoff.

Tabelle 4.

Leuchtgas gemischt mit

Temperatur	A. Sauerstoff			B. atmosphärischer Luft				C. Kohlensäure-Sauerstoff-gemisch $CO_2 : O_2 = 79:21$				Resultate
	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel	In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		In 100 Teilen des Gasgemisches sind vorhanden		Auf je einen Teil Knallgas kommt Verdünnungsmittel		
	brennb. Gas Leuchtgas	Knallgas Leuchtgas + O_2		brennbares Gas Leuchtgas	Knallgas Leuchtgas + O_2		N_2	brennb. Gas Leuchtgas	Knallgas Leuchtgas + O_2		CO_2	
15°	7·3	14·60	O_2 5·84	6·7	13·40	O_2 0·89	5·56	7·3	14·60	O_2 0·76	5·07	keine Explosion
	7·5	15·00	5·66	7·0	14·00	0·82	5·31	7·9	15·80	0·67	4·66	Explosion
	69·6	62·80	Lg. 0·60	22·6	30·96	Lg. 0·22	2·00	25·1	29·96	Lg. 0·34	2·00	"
	69·8	62·40	0·61	23·0	30·80	0·24	2·00	25·4	29·84	0·36	2·00	keine Explosion
100°	7·0	14·00	O_2 6·28	6·7	13·40	O_2 0·89	5·56	7·7	15·40	O_2 0·69	4·80	keine Explosion
	7·3	14·60	5·84	7·0	14·00	0·82	5·31	8·0	16·00	0·65	4·60	Explosion
	70·4	59·20	Lg. 0·68	24·7	30·12	Lg. 0·30	2·00	26·5	29·40	Lg. 0·40	2·00	"
	70·6	58·80	0·70	24·9	30·04	0·32	2·00	26·8	29·28	0·41	2·00	keine Explosion
200°	7·0	14·00	O_2 6·28	6·1	12·20	O_2 1·04	6·15	8·8	17·60	O_2 0·53	4·14	keine Explosion
	7·2	14·40	5·94	6·5	13·00	0·93	5·75	9·1	18·20	0·49	3·99	Explosion
	71·2	57·60	Lg. 0·73	26·7	29·32	Lg. 0·41	2·00	22·1	13·16	Lg. 0·20	2·00	"
	71·4	57·20	0·74	27·0	29·20	0·42	2·00	22·4	31·04	0·22	2·00	keine Explosion
300°	6·7	13·40	O_2 6·46	6·1	12·20	O_2 1·04	6·15	9·1	18·20	O_2 0·49	3·99	keine Explosion
	7·0	14·00	6·28	6·5	13·00	0·93	5·75	9·4	18·80	0·46	3·85	Explosion
	71·9	56·20	Lg. 0·77	28·6	28·56	Lg. 0·50	2·00	18·0	32·80	Lg. 0·04	2·00	"
	72·0	56·00	0·78	28·9	28·44	0·51	2·00	18·4	32·64	0·06	2·00	keine Explosion

12·250 Volumen Sauerstoff. Gesteigerte Temperatur bis 300° erweitert die untere Grenze um 0·3, die obere um 2·3 Volumprozente. Die Erweiterung ist auf alle drei Temperaturintervalle gleichmässig verteilt.

B) Nach den in Tabelle 4 unter B. gegebenen Zahlen vermindert Stickstoff als indifferente Gasart an der oberen Grenze die Explosionsfähigkeit des Leuchtgases; das explosive Gemisch enthält die 1·5 fache Menge des Sauerstoffs, der in der entsprechenden Leuchtgassauerstoffmischung enthalten ist. Die untere Grenze liegt beim 13 fachen Luftvolumen = 2·8 Volumen Sauerstoff. Hier zeigt sich der Stickstoff als Verdünnungsmittel gleichwertig mit Sauerstoff. Die Wirkung der erhöhten Temperatur zeigte sich an der oberen Grenze durch eine Erweiterung von je 2·0 % für je 100°; an der unteren zeigte sich keine merkliche Erweiterung (0·5 % bis 300°).

C) Der Sauerstoffgehalt des Kohlensäuresauerstoffgemisches betrug hier 20·8 bis 21·6 Volumprozente O_2. Die untere Grenze zeigt wenig Unterschied gegen die Versuche mit atmosphärischer Luft, dagegen die obere eine Erweiterung bis 25·1 Volumprozente oder 0·627 Volumen Sauerstoff auf 1 Volumen Leuchtgas. Die gesteigerte Temperatur verengert die Explosionsgrenzen in steigendem Masse, bei der unteren Grenze bis 300° um 1·5, bei der oberen um 7·1 Volumprozente; nur bei 100° hatte sich die letztere um 1·4 Volumprozente erweitert. So liegen die Explosionsgrenzen bei 300° zwischen 9·3 und 18·2 Volumprozenten.

Explosionsversuche mit getrockneten Gasen.

Die früheren Experimente wurden, wie oben bemerkt, mit feuchten Gasen ausgeführt. Wenn man die mittlere Zimmertemperatur zu 17·5° (15° bis 20°) setzt, so waren die Gasarten mit 2·0 Volumprozenten Wasserdampf verdünnt. Es wurden drei Versuchsreihen mit getrockneten Gasen, nämlich mit Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas mit atmosphärischer Luft angestellt.

Die Gasgemische wurden über Wasser in der Gasbürette abgemessen; nach Entfernung der im Dreiweghahn noch haftenden Wasser wurde der letzte mit einem an beiden Enden ausgezogenen Glasröhrchen von ca. 5 ccm Inhalt, welches mit Asbest und Phosphorpentoxyd gefüllt war, verbunden. Durch Ausblasen mit dem Gasgemisch wurde die Luft daraus verdrängt und hierauf durch langsames Überleiten in eine sorgfältig getrocknete Explosionskugel die Füllung bewirkt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle 5. **Explosionsversuche mit über P_2O_5 getrockneten Mischungen von brennbarem Gase mit Luft.**

Temperatur	Wasserstoff: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Wasserstoff: Ergebnis	Kohlenoxyd: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Kohlenoxyd: Ergebnis	Grubengas: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Grubengas: Ergebnis
15°	9·0	keine Explosion	18·5	keine Explosion	5·8	keine Explosion
	9·4	Explosion	20·0	"	6·1	Explosion
	62·6	"	23·5	"	12·4	"
	62·8	keine Explosion	28·8	"	12·8	keine Explosion
			42·8	"		
			51·6	"		
100°	9·0	keine Explosion	27·2	keine Explosion	5·8	keine Explosion
	9·4	Explosion	29·1	"	6·1	Explosion
	68·0	"	42·8	"	12·8	"
	68·6	keine Explosion	51·6	"	13·6	keine Explosion
			60·7	"		

Temperatur	Wasserstoff: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Wasserstoff: Ergebnis	Kohlenoxyd: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Kohlenoxyd: Ergebnis	Grubengas: Angewandtes Volumen brennbaren Gases in Prozenten	Grubengas: Ergebnis
200°	9·0	keine Explosion	29·1	keine Explosion	9·6	keine Explosion
	9·4	Explosion	31·0	"	10·0	Explosion
	72·2	"	38·8	"	13·0	"
	73·0	keine Explosion	49·0	"	13·6	keine Explosion
			59·8	"		
300°	9·0	keine Explosion	30·4	keine Explosion	9·4	keine Explosion
	9·6	Explosion	42·8	"	10·8	Explosion
	79·2	"	59·8	"	13·4	"
	80·0	keine Explosion	68·0	"	14·0	keine Explosion
			76·5	"		

Für Wasserstoff zeigten sich keine Differenzen gegen feuchtes Gas, bei Methan zeigte sich bei gewöhnlicher Temperatur kein Unterschied, bei gesteigerter Temperatur eine Veränderung der oberen Explosionsgrenze um 4·7 Volumprozente bei 300°. Kohlenoxyd explodierte in keinem Falle, wie es auch die Versuche Dixons[1]) und Clerks[2]) früher gezeigt haben. Auch ein Gemisch von 1 Teil Wasserstoff, 30 Teilen Kohlenoxyd und 69 Teilen Luft war nicht explodierbar[3]).

Schlussbemerkungen.

1) Verdünnung mit bei der Reaktion nicht teilnehmenden Gasarten hebt bis zu einem gewissen Grade die Explosionsfähigkeit von Knallgasgemischen auf. Man kann sich vorstellen, dass die entwickelte Verbrennungswärme nicht hinreicht, die benachbarten Gasmoleküle auf die zur Verbindung notwendige Temperatur zu bringen. So muss man zu dem Schlusse kommen, dass eine erhöhte Anfangstemperatur des Gasgemisches die Explosionsgrenzen in regelmässiger berechenbarer Weise erweitern sollte: die Erhöhung der Anfangstemperatur um eine bestimmte Anzahl Grade sollte die Verbrennung eines gewissen Volums brennbaren Gases ersetzen können.

Wenn die Verbrennungswärme von 1 l Wasserstoff 2655 cal., von 1 l Kohlenoxyd 3008 cal., von 1 l Grubengas 8484 cal. und endlich von 1 l mittleren Steinkohlengas 6000 cal. beträgt (alles auf gasförmiges

---

[1]) Dixon, London Soc. Proc. 37, 56.

[2]) Clerk, On the theory of the gasengine. London 1882, vgl. auch Horstmann, Verh. d. naturwiss. Vereins Heidelberg 1, 3.

[3]) Theoretische Mischung.

Wasser als Verbrennungsprodukt gerechnet); und wenn weiter die Wärmekapazität der Gase mit 2 Atomen im Molekül, welche hier hauptsächlich in Betracht kommen, wie H_2, CO, O_2, N_2, kann für das Liter bei konstantem Druck im Mittel gleich 0·31 gesetzt werden (Kohlensäure, Wärmekapazität = 0·443, Wasserdampf und Methan machen eine Ausnahme)[1]). So braucht also 1 l Gas zur Erhöhung seiner Temperatur um 100° 31 cal. Diese 31 cal. können erzeugt werden durch Verbrennung von 0·01171 H_2, 0·01031 CO, 0·00371 CH_4 und 0·00521 Leuchtgas. Hieraus lässt sich die Verschiebung der Explosionsgrenzen berechnen, und zwar:

a) An der unteren Grenze, d. h. bei einem Überschuss von Sauerstoff, sollte die Verschiebung der Explosionsgrenzen für Wasserstoff 1·2 Volumprozente, für Kohlenoxyd 1·0 Volumprozente, Methan 0·4 Volumprozente, Leuchtgas 0·5 Volumprozente für je 100° gleich sein.

b) An der oberen Grenze für Mischungen mit reinem Sauerstoff: für Wasserstoff und Kohlenoxyd 0·6 resp. 0·5 Volumprozente, für Leuchtgas 0·5 Volumprozente, und endlich für Methan 0·8 Volumprozente. Hier bedingt nämlich die Menge des Sauerstoffs die Menge verbrennenden Anteiles im Gasgemisch.

c) Für Luft- und Kohlensäuresauerstoffmischungen sind die unter b) gegebenen Ziffern noch mit $\frac{1}{0·21}$ zu multiplizieren, da an der oberen Grenze eine Veränderung von 1 Volumprozent in der Zusammensetzung der Mischung den Sauerstoffgehalt nur um 0·2 Volumprozente verschiebt. Diese Voraussetzung hat das Experiment nur teilweise bestätigt. Die berechneten und gefundenen Verschiebungen sind in nachstehender Tabelle dargestellt.

Tabelle 6.

Vergleich der berechneten mit der gefundenen Verschiebung der Explosionsgrenzen für je 100° Temperaturdifferenz.[1])

Explodiert mit	Verschiebung Celsius	Wasserstoff Prozent	Kohlenoxyd Prozent	Grubengas Prozent	Leuchtgas Prozent
Sauerstoff untere Grenze	berechnete	1·2	1·0	0·4	0·5
	gefundene				
	bis 100°	0·3	0·9	0·4	0·2
	bis 200°	0·2	0·3	0·4	0·1
	bis 300°	0·0	— 9·7	0·4	0·0

[1]) Wo die Gase grösstenteils aus CO_2 oder CH_4 bestehen, ist die erwartete Verschiebung entsprechend der grösseren Wärmekapazität nur zu $^3/_4$ der berechneten gesetzt.

Explodiert mit		Verschiebung °Celsius	Wasserstoff Prozent	Kohlenoxyd Prozent	Grubengas Prozent	Leuchtgas Prozent
Sauerstoff	obere Grenze	berechnete	0·6	0·5	0·6	0·5
		gefundene				
		bis 100°	2·1	0·8	0·0	0·8
		bis 200°	0·4	0·6	0·4	0·8
		bis 300°	0·6	— 2·7	0·0	0·7
atmosphärische Luft	untere Grenze	berechnete	1·2	1·0	0·4	0·5
		gefundene				
		bis 100°	0·0	1·1	0·2	0·0
		bis 200°	0·1	0·7	0·0	0·5
		bis 300°	0·0	— 8·5	0·1	0·0
	obere Grenze	berechnete	2·8	2·4	3·6	2·4
		gefundene				
		bis 100°	3·5	2·6	0·2	2·1
		bis 200°	3·9	3·2	— 0·2	2·0
		bis 300°	7·2	— 23·0	0·2	1·9
Kohlensäure-Sauerstoffmischung	untere Grenze	berechnete	0·9	0·8	0·3	0·4
		gefundene				
		bis 100°	0·3	1·6	0·3	0·1
		bis 200°	— 1·1	— 7·3	0·0	— 1·1
		bis 300°	— 0·9	— 10·4	0·2	— 0·3
	obere Grenze	berechnete	2·1	1·8	2·7	1·9
		gefundene				
		bis 100°	1·0	2·8	0·4	1·4
		bis 200°	— 4·0	— 4·5	0·4	— 4·4
		bis 300°	— 4·0	— 8·9	— 0·2	— 4·1

Diese Abweichungen rühren ohne Zweifel in manchen Fällen von den unvermeidlichen Versuchsfehlern her, in anderen Fällen aber zeigen sich so grosse Differenzen, dass die oben entwickelte Voraussetzung sich als unzutreffend erweist. Bei Wasserstoff ist eine abnehmende Tendenz des Zuwachses mit erhöhter Temperatur, der bei den Versuchen mit Kohlensäuregemisch sogar negativ wird, zu bemerken. Noch mehr gilt dies für Kohlenoxyd, weniger zeigt sie sich beim Leuchtgas. Der Grund ist vermutlich langsame Vereinigung der Gase. Beim Methan erhöht sich die untere Grenze in erwarteter Weise, während die obere weit zurückbleibt. Einen auffallend hohen Zuwachs zeigen die oberen Explosionsgrenzen von Wasserstoff mit Luft. Das Kohlensäuresauerstoffgemisch bewirkt überall, ausser bei Methan, rasche Abnahme der Entzündlichkeit bei gesteigerter Temperatur.

2) Betreffs der Fähigkeit überhaupt explosive Mischungen zu bilden, zeigen die Gasarten folgende Stufenreihe: an der unteren Grenze verträgt Methan die stärkste Verdünnung, dann folgen Leuchtgas, Wasserstoff und zuletzt Kohlenoxyd; nur beim Kohlensäuregemisch steht

das Leuchtgas voran. Mit dem geringsten Sauerstoffzusatz an der oberen Grenze explodiert Kohlenoxyd, dann folgen Wasserstoff, Leuchtgas und Methan, welches den grössten Zusatz erfordert. Drückt man aber die zugesetzte Sauerstoffmenge in Teilen der theoretisch zur Verbrennung eines Teiles Gas nötigen Menge aus, so findet man folgende Reihenfolge der Explosionsfähigkeit beim Sauerstoffüberschuss: zuerst H_2, dann Leuchtgas, CO, zuletzt CH_4, und bei Sauerstoffmangel: CO, H_2, Leuchtgas, CH_4. Beim Kohlensäuresauerstoffmangel nimmt Leuchtgas die letzte Stelle ein.

3) Zum Schluss sei noch bemerkt, dass man bei allen oben angegebenen Versuchen nicht einen plötzlichen Übergang von der Explosion, d. h. einer momentanen Verbrennung mit Detonation zu einer langsamen, für das Auge und Ohr nicht mehr wahrnehmbaren Verbrennung beobachtet. Vielmehr konnte ich, wie das bei einzelnen Versuchen angegeben ist[1]), eine stufenweise, mit dem Gehalt an brennbarem Gemisch wachsende Geschwindigkeit des Abbrennens bemerken, so dass nahe an der Explosionsgrenze die Verpuffung von sehr geringen mechanischen Wirkungen begleitet ist[2]).

[1]) Vergl. meinen ausführlichen Bericht im Journ. für Gasbeleuchtung und Wasservers. 33, Nr. 26—29 und Przeglad techn. Nr. 1—3. 1891.

[2]) Dr. Broockmann hat schon früher auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht und einem näheren Studium unterzogen: Journ. für Gasbeleuchtung und Wasservers. 1889, S. 189.

Chemisch-technisches Laboratorium von Prof. Bunte in Karlsruhe.

Eine Folgerung aus der Theorie gasähnlicher Lösungen.

Auszug aus einer Rede vor der australischen Gesellschaft der Wissenschaften.

Von

Orme Masson.

(Mit 3 Textfiguren.)

Stellen Sie sich den Zustand eines löslichen Körpers vor, der mit Wasser bei einer bestimmten Temperatur in Berührung steht. Die Substanz übt einen gewissen Druck aus, wobei sie in Lösung geht. Dieser Druck ist dem Dampfdruck einer Flüssigkeit im leeren Raume ähnlich, wobei der Raum durch das Lösungsmittel dargestellt wird, und der Vorgang der Lösung ist dem der Verdampfung ähnlich [1]). Mit zunehmender Konzentration erhöht sich der osmotische Druck des gelösten Körpers und strebt nach Gleichheit mit dem des ungelösten Teils in genau derselben Weise, wie während der Verdampfung einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum der zunehmende Druck des Dampfes nach Gleichheit mit dem Druck der Flüssigkeit strebt. Wenn Wasser in genügender Menge zugegen ist, geht der ganze feste Körper in Lösung, wie auch der ganze flüchtige Körper sich verflüchtigen wird, wenn ihm ein genügender Raum zu Gebote steht. Eine solche Lösung kann gesättigt oder ungesättigt sein. Bei Überschuss des Lösungsmittels ist sie ungesättigt, und die gelöste Substanz kann man mit einem ungesättigten Dampf vergleichen, denn ihr osmotischer Druck wird dann kleiner sein, als das mögliche Maximum bei dieser Temperatur. Wenn aber Wasser nicht in genügender Menge vorhanden ist, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand, wo der osmotische Druck des gelösten Teils gleich dem Druck des ungelösten Teils werden wird, gerade wie ein Gleichgewichtszustand erreicht wird zwischen der flüchtigen Substanz und ihrem Dampf, wenn der Raum für die vollständige Verdampfung ungenügend ist. In einem solchen Falle hat man eine gesättigte Lösung in Gegenwart des ungelösten festen Körpers, wie man auch gesättigten

---

[1]) Vgl. die Arbeiten von Nernst, Walker, Noyes u. A., diese Zeitsch. 5 u. ff.

Dampf in Berührung mit seiner eigenen Flüssigkeit oder festen Körper haben kann.

Bis jetzt ist die Temperatur als konstant betrachtet worden, doch kann man sie erhöhen. Nun wird eine Temperaturerhöhung in beiden Fällen das Gleichgewicht stören, da sowohl der osmotische Druck wie auch Dampfdruck hierdurch vermehrt werden; und ein neuer Gleichgewichtszustand bedingt vermehrte Auflösung oder Verdampfung.

Wozu wird nun diese immer zunehmende Löslichkeit mit erhöhter Temperatur führen? Wird ein Zustand von maximaler Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur eintreten? Oder aber wird es weiter gehen, wie es begonnen hat, indem eine bestimmte, obgleich möglicherweise sehr grosse Löslichkeit bei jeder bestimmten Temperatur erreicht wird? Oder wird schliesslich unendlich grosse Löslichkeit stattfinden, ehe eine unendlich hohe Temperatur erreicht wird? Entweder das eine oder das andere muss geschehen, unter der nötigen Voraussetzung, dass keine chemische Einwirkung eintritt.

Folgen wir der Analogie, welche uns bis jetzt geholfen hat; sehen wir, wo sie hinleitet, und untersuchen wir nachher die experimentellen Nachweise. Man weiss, dass eine flüchtige Flüssigkeit schliesslich eine Temperatur erreicht, bei der sie unendlich flüchtig wird — eine Temperatur, über welcher eine Flüssigkeit unmöglich bei Gegenwart ihres eigenen Dampfes existieren kann, sei der Druck so gross, wie er will. Bei dieser Temperatur ist ein Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeit und Dampf unmöglich, und über dieser Temperatur ist der Körper bloss als Gas existenzfähig. Dies ist die kritische Temperatur. Und es scheint mir, wenn wir unsere Analogie bis zu Ende verfolgen, so dürfen wir für jede Substanz samt ihrem Lösungsmittel eine bestimmte Temperatur erwarten, über welcher Gleichgewicht des osmotischen Druckes zwischen gelöster und ungelöster Substanz unmöglich ist; — eine Temperatur, über welcher die Substanz in Gegenwart ihrer eigenen Lösung nicht mehr existenzfähig ist; mit anderen Worten, eine Temperatur unendlicher Löslichkeit. Eine solche Temperatur dürfen wir die kritische Lösungstemperatur nennen.

Doch erkennen wir bei näherer Betrachtung, dass wir unsere Analogie etwas ungenau verfolgt haben; denn wir haben die Auflösung eines festen Körpers mit der Verflüchtigung einer flüchtigen Flüssigkeit verglichen. Doch können wir unsere Analogie verbessern; denn es ist kein Mangel an flüchtigen festen Körpern. Eine flüchtige feste Substanz (z. B. Kampfer oder Jod) wird ihre kritische Temperatur nicht erreichen, ohne vorher bei irgend einer niedrigeren Temperatur

zu schmelzen; und der Gang der Auflösung sollte eine ähnliche Veränderung zeigen. Bei einer gewissen Temperatur also, unterhalb derjenigen, wo unendliche Löslichkeit eintritt, dürfen wir erwarten, dass der feste Körper schmelzen wird. Dieser Lösungsschmelzpunkt wird aber mit dem wahren Schmelzpunkt nicht zusammenfallen, er wird niedriger sein, und zwar aus folgendem Grunde. Es existiert kein Fall, und wahrscheinlich kann kein Fall existieren, wo bei zwei Flüssigkeiten reziproke Lösung nicht eintritt. Es wird also beim Schmelzen nicht die reine Flüssigkeit entstehen, sondern eine Lösung des Lösungsmittels in der Flüssigkeit. Deswegen muss der wirkliche Schmelzpunkt oder Gefrierpunkt niedriger liegen, als der wahre, wie sich schon aus Raoults Gesetzen ergiebt.

Von diesem Lösungsschmelzpunkt aufwärts haben wir also zwei flüssige Schichten, wovon jede die Substanz A sowie auch das Lösungsmittel B enthält; die eine besteht hauptsächlich aus A und die andere hauptsächlich aus B. Diese Schichten können wir als die A-Schicht und die B-Schicht bezeichnen. Mit steigender Temperatur wird die Menge von A in der A-Schicht sich vermindern, während sie in der B-Schicht sich vermehrt; und jedes Gramm von A wird in der A-Schicht ein zunehmendes Volum einnehmen, da B dort absorbiert wird, und ein abnehmendes Volum in der B-Schicht. Bei jeder Temperatur muss der osmotische Druck in den zwei Schichten gleich sein. Der Gang, in dieser Weise gefasst, erlaubt jetzt eine strikte Vergleichung mit den Veränderungen, welche eine zunehmende Temperatur bei einer flüchtigen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf hervorbringt. Die Flüssigkeit darf man mit A in der A-Schicht vergleichen; den Dampf (dieselbe Materie in einem anderen Zustande) soll A in der B-Schicht vorstellen. Bei zunehmender Temperatur vermindert sich die Menge der Flüssigkeit, während die Menge des Dampfes sich vermehrt; doch vermehrt sich das spezifische Volum der Flüssigkeit bei abnehmendem Volum des Dampfes. Die zurückbleibende Flüssigkeit nimmt in Wirklichkeit einen Teil des Raumes ihres Dampfes in Anspruch, genau wie die zurückbleibende Substanz A in der A-Schicht fortwährend das Lösungsmittel B aus der B-Schicht absorbiert. In jedem Falle wird schliesslich das spezifische Volum der Substanzen in allen beiden Schichten gleich; die Bedeutung hiervon ist, dass die Schichten selbst homogen werden und ihre Trennungsfläche verschwindet. Das System hat jetzt seine kritische Temperatur erreicht — die Temperatur von unendlicher Flüchtigkeit bezw. unendlicher Löslichkeit.

So weit also hat die Hypothese uns geführt. Doch fragen wir,

ob sie durch Thatsachen zu belegen ist. Erstens verlangt die Hypothese, dass (chemische Wirkung ausgeschlossen) eine Löslichkeitsvermehrung mit zunehmender Temperatur eine ebenso häufige Erscheinung sein soll, als ein vermehrter Dampfdruck, und es ist gewiss, dass dies mit den bekannten Thatsachen in vollem Einklang steht, um so mehr, da Tilden und Shenstone (Phil. Trans., 1884) einige zweifelhafte Fälle aufgeklärt haben. Zweitens scheint die Hypothese einen Zusammenhang zwischen den wahren Schmelzpunkten der Salze und dem Mass der Vermehrung ihrer Löslichkeit zu verlangen, und im allgemeinen ist ein solcher Zusammenhang von denselben Beobachtern wirklich festgestellt worden. Drittens wissen wir, und dies steht in vollem Einklang mit der Hypothese, dass, während kein bekannter fester Körper in irgend einem Lösungsmittel eine unendliche Löslichkeit besitzt, einige Flüssigkeiten von unendlicher Löslichkeit bekannt sind, sowie auch feste Körper, die, nachdem sie sich in Gegenwart ihrer eigenen Lösungen verflüssigt haben, in einer höheren Temperatur unendlich löslich werden. Diese Behauptung bezieht sich auf einige von Alexejew beobachtete Fälle (Wied. Ann. 1886), von denen ich gleich sprechen will. Sie scheint auch bei Silbernitrat anwendbar zu sein, welches eine Löslichkeit 18·25:1 bei einer so niedrigen Temperatur wie 130° nach Tilden und Shenstone erreicht. Der wahre Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 217°, und ich erinnere mich gelesen zu haben, dass Shenstone dieses Salz unter Wasser schmelzbar und von unendlicher Löslichkeit bei ganz erreichbaren Temperaturen fand.

In betreff der Körper, die unter gewöhnlichen Umständen flüssig sind, besitzen wir die wohlbekannte Thatsache, dass einige Paare sich gegenseitig bis zur Unendlichkeit auflösen, während andere die Erscheinung von nur partieller Löslichkeit zeigen. Die Hypothese würde keine feste Grenze zwischen solchen Fällen aufstellen, mit Ausnahme der praktisch wichtigen, dass ein solches Gemenge, wie z. B. Äther und Alkohol, welches in die erste Klasse gehört, sich gewöhnlich über seinem kritischen Punkt befindet, während Äther und Wasser zum Beispiel, welche in die zweite Klasse gehören, sich gewöhnlich darunter befinden. Es sollte sich nach der Hypothese möglich erweisen, ein Gemenge von Alkohol und Äther so abzukühlen, dass es sich in zwei Schichten spaltet, ähnlich dem Gemenge von Äther und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; doch weiss ich nicht, ob dies experimentell bestätigt worden ist.

Die Versuche von Alexejew betrachte ich als von der allergrössten

Wichtigkeit und unentbehrlich für eine Theorie der Lösungen. Wie schon gesagt, sind sie von grösster Bedeutung in Bezug auf die Hypothese, worüber ich spreche; ja, wären sie nicht vorhanden, so hätte ich kaum gewagt, diese Hypothese zu diskutieren. Sie beziehen sich auf Lösungen von Phenol, Salicylsäure, Benzoesäure, Anilinphenolat und Anilin in Wasser über und unter 100°, und auf Lösungen von Chlorbenzol, Benzol, Toluol, Anilin und Senföl in geschmolzenem Schwefel. Diese zeigen alle das Phänomen der gegenseitigen partiellen Lösung über ein beträchtliches Temperaturintervall, und führen schliesslich bei einer bestimmten Temperatur zu unendlicher Löslichkeit. Einige sind auch Beispiele von festen Körpern mit Lösungsschmelzpunkten unter ihren wahren Schmelzpunkten.

Alexejew hat die Temperaturen bestimmt, bei welchen verschiedene Gemenge von denselben zwei Flüssigkeiten sich gerade in klare Lösungen verwandeln, oder anders gesagt, er bestimmt den Gehalt der gesättigten Lösungen, welche verschiedenen Temperaturen entsprechen. Für jedes Flüssigkeitspaar fand er, dass bei einem gewissen Gehalt die Sättigungstemperatur durch Zusatz sowohl der einen wie der anderen Flüssigkeit erniedrigt wird. Zum Beispiel verlangt ein Gemenge von etwa 37 Teilen Anilin mit 63 Teilen Wasser eine Temperatur von 164·5°, um es in eine homogene Lösung zu verwandeln; doch erreicht ein Gemenge von 21 Teilen Anilin mit 79 Wasser diesen Zustand bei 156°, und 74 Anilin mit 56 Wasser bei 157·5°. Seine Kurven haben als Ordinate Temperatur und Stärke in Prozenten ausgedrückt. Die Kurve für Anilin und Wasser ersieht man aus Fig. 1, und sie stellt die allgemeine Form von allen seinen Kurven dar. Es lässt sich sogleich bemerken, dass für jede Temperatur zwei gesättigte Lösungen existenzfähig sind, die eine von Wasser in Anilin, die andere von Anilin in Wasser. Die Grenztemperatur, bei der bloss eine gesättigte Lösung möglich ist, und über welcher keine Sättigung unmöglich wird, nennt Alexejew die Mischungstemperatur. Ich habe sie die kritische Lösungstemperatur genannt. Bei Anilin und Wasser liegt sie um etwa 167°, so weit man es ohne mehr Experimentalpunkte, als er angiebt, beurteilen kann, und der betreffende Sättigungsgehalt ist ungefähr 50 Prozent. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass diese Gleichheit der zwei Bestandteile eine zufällige ist.

Denken wir uns also eine 50prozentige Mischung von Anilin und Wasser in ein Rohr eingeschmolzen, geschüttelt und langsam erwärmt. Nehmen wir an, dass das Rohr genau gross genug ist, um das Gemenge zu enthalten, nachdem es sich durch die Hitze ausgedehnt hat, um

Verdampfung zu vermeiden. Die Erscheinungen werden gerade diejenigen sein, welche ich betreffs der hypothetischen A-Schicht und B-Schicht schon beschrieben habe. Es wird eine gesättigte Lösung von Wasser in Anilin existieren, welche wir die Anilinschicht nennen dürfen, und auch eine gesättigte Lösung von Anilin in Wasser, die Wasserschicht. Wenn die Temperatur gegeben ist, so kann man die prozentische Stärke aus der Kurve ablesen. Bei zunehmender Temperatur verändern sich die zwei Schichten in solcher Weise, dass die Anilinschicht immer ärmer, die Wasserschicht immer reicher an Anilin werden wird, und bei 167° werden beide Schichten dieselbe Stärke erreicht haben und werden sich zu einer Schicht vereinigen. Hätte man mit Anilin und Wasser in irgend einer anderen Stärke angefangen, so würden die zwei gesättigten Lösungen gleichfalls gebildet werden, doch würde ihre relative Menge verschieden sein, und die eine oder die andere würde verbraucht werden und würde bei einer niedrigeren Temperatur als 167° verschwinden. Um die Maximumtemperatur völliger Lösung zu erreichen, muss man mit den genauen Mengen anfangen, die jener Temperatur entsprechen.

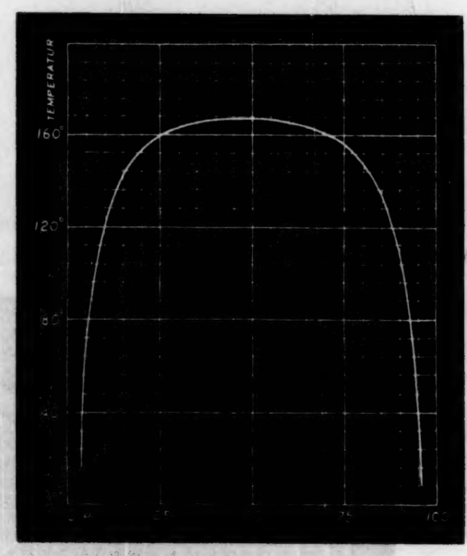


Fig. 1.

Übrigens ist es möglich, weitere Schlüsse aus der Arbeit von Alexejew zu ziehen, als er selbst gethan hat. Betrachten wir zunächst die Kurve in Fig. 2, wofür ich die Zahlen folgenderweise berechnet habe.

Aus den Zahlen von Alexejew ist das Gewicht von Wasser berechnet worden, welches nötig ist, um bei jeder seiner Versuchstemperatur 1 g Anilin aufzulösen, oder aber von 1 g Anilin aufgelöst zu werden, um eine gesättigte Lösung zu bilden. Dann werden mit Hilfe von Kurven, welche die Ausdehnung von Wasser und Anilin angeben (letztere aus Angaben von Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1880), die spezifischen Volumina bei jeder von den von Alexejew angegebenen Temperaturen ermittelt. Zunächst berechnete man das Totalvolum jener

Menge der gesättigten Lösung, worin 1 g Anilin enthalten war. Dies habe ich schon das spezifische Lösungsvolum genannt. Ein kleiner Fehler liegt in dieser Rechnungsweise, indem das Volum einer Lösung nicht genau die Summe der Volumina ihrer Bestandteile ist; doch ist er zu klein, um die Resultate erheblich zu beeinträchtigen.

Die in dieser Weise berechneten spezifischen Lösungsvolumina des Anilins sind folgende:

Temperatur	In der Anilinschicht	In der Wasserschicht.
8	1·015	—
16	—	32·16
25	1·036	—
39	1·053	—
55	—	28·27
68	1·087	—
77	—	19·55
137	1·297	—
142	—	7·696
156	—	5·248
157·5	1·498	—
164·5	—	3·412

Diese spezifischen Lösungsvolumina bilden die Abscissen auf Figur 2, während die Temperaturen Ordinaten sind. Zum Vergleich gebe ich

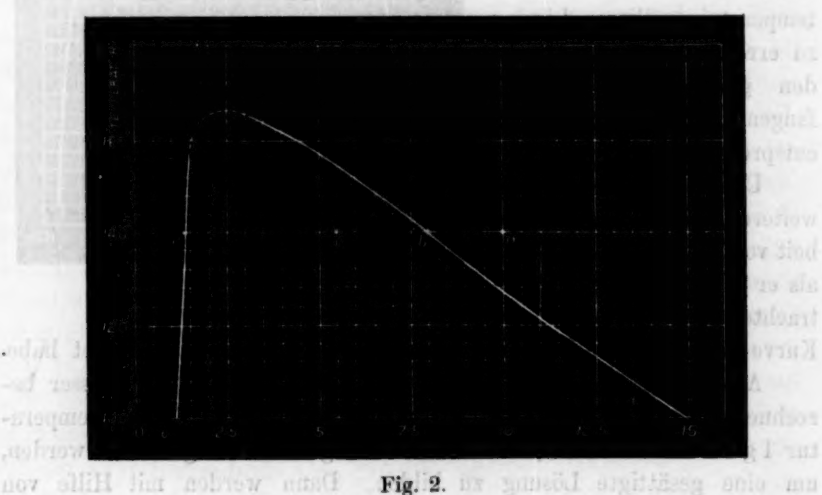


Fig. 2.

eine Kurve, welche das spezifische Volum und die Temperatur reinen Alkohols und seines gesättigten Dampfes aus den experimentellen Angaben von Ramsay und Young (Phil. Trans., 1886) darstellt.

Die zwei Kurven zeigen eine schlagende Ähnlichkeit. In Figur 3 sehen wir das spezifische Volumen von flüssigem Alkohol sich mit der Temperatur langsam vermehren, während dasjenige des gesättigten Dampfes sich ziemlich plötzlich vermindert. In Figur 2 sehen wir das spezifische Lösungsvolum des Anilins in der Anilinschicht sich langsam vermehren, während dasjenige des Anilins in der Wasserschicht sich mit der Temperaturerhöhung schneller vermehrt. In Fig. 3 bemerken wir, dass über dem kritischen Punkt die Existenz von flüssigem Alkohol

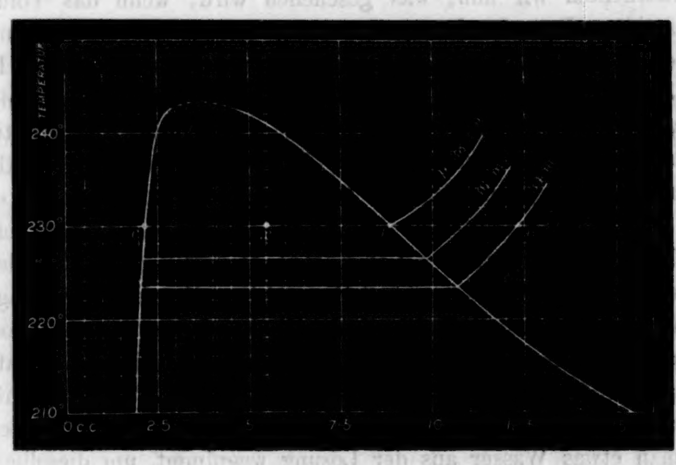


Fig. 3.

in Berührung mit seinem Dampf unmöglich ist. In Fig. 2 ersehen wir, dass über dem kritischen Lösungspunkt die Existenz einer Anilinschicht in Gegenwart einer Wasserschicht unmöglich ist. In Fig. 3 sehen wir ein eingeschlossenes Gebiet, welches diejenigen Temperaturen und spezifische Volumina umfasst, die nebeneinander nicht existenzfähig sind. In Fig. 2 sehen wir ein ähnliches eingeschlossenes Gebiet, in dem diejenigen Temperaturen sich befinden, die für spezifische Lösungsvolumina nicht passen. In Figur 3 sehen wir, dass zwei beliebige Punkte auf der Kurve, die gleichen Temperaturen entsprechen, auch notwendig gleichen osmotischen Drucken entsprechen müssen. In Fig. 3 sind einige von solchen Drucken angegeben, da dies aus den Angaben von Ramsay und Young möglich ist. In Fig. 2 ist es unmöglich, osmotische Drucke anzugeben, da sie noch nicht experimentell bestimmt worden sind. In Figur 3 stellt irgend ein Punkt rechts aussen, wie z. B. *a*, den Zustand von ungesättigtem Alkoholdampf dar, dessen Temperatur, spezifisches Volum und

Druck angegeben werden, letztere durch die durch den Punkt gezogene Isobare. In Figur 3 kann ein ähnlicher Punkt auch als der Zustand einer ungesättigten Anilinlösung der Temperatur und spezifisches Volum darstellend aufgefasst werden, dessen osmotischer Druck durch eine Isobare angegeben werden könnte, wenn wir die nötigen Beobachtungen besässen. Es braucht auch nicht bemerkt zu werden, dass die Isobaren denselben Verlauf haben würden, wie diejenige, welche in der Alkoholkurve angegeben sind.

Betrachten wir nun, was geschehen wird, wenn das Volum des ungesättigten Dampfes bezw. die Konzentration der Anilinlösung allmählich bei konstanter Temperatur vergrössert wird. Beim Dampfe (Fig. 3) wird der Punkt *a* nach links übergehen, indem er Linien von immer sich vermehrendem Drucke schneidet, bis er bei *b* den Sättigungszustand erreicht. Lassen wir das Volum sich fortwährend verkleinern, so kondensiert sich ein Teil des Dampfes zu Flüssigkeit, d. h. er geht nach *c* über, während der übrige Teil als gesättigter Dampf bei *b* zurückbleibt. Bei progressiver Volumverminderung wird der kondensierte Teil sich immer vermehren, doch kann keine Drucksvermehrung stattfinden, bis aller Dampf kondensiert wird, und nachher ist bloss eine minimale Volumverminderung möglich, ohne dass die Temperatur erniedrigt wird. Wie aber können wir das Lösungsvolum des Anilins in der ungesättigten wässerigen Lösung vermindern? Dies geschieht, indem man etwas Wasser aus der Lösung wegnimmt, um dieselbe Quantität von Anilin in einem kleineren Volum zu erschaffen. Und welche Folge werden wir bei konstanter Temperatur erwarten? Augenscheinlich wird sich, wie beim andern Falle, der Punkt *a* nach links (Fig. 2) über Linien von zunehmendem osmotischen Druck bewegen, bis er nach *b* gelangt, d. h. bis die Lösung eine gesättigte wird, und nachher, wenn immer mehr Wasser entfernt wird, wird etwas Anilin aus der Lösung ausgeschieden werden, nicht in reinem Zustande, sondern als gesättigte Lösung von Wasser in Anilin, und es werden dann zwei Schichten nebeneinander existieren, wobei in einer das Anilin das spezifische Lösungsvolum wie bei *b* besitzt, und in der anderen das spezifische Lösungsvolum wie bei *c*. Dieser Übergang des Anilins von *b* nach *c* wird bei Austritt des Wassers sich fortsetzen, bis die relative Menge von Wasser und Anilin genau ausreicht, um dem letzteren das spezifische Lösungsvolum wie bei *c* zu geben. Hier aber wird die Wasserschicht verschwinden, und es wird bloss eine gesättigte Lösung von Wasser in Anilin übrig bleiben, und nachher kann man nur eine sehr kleine Volumänderung durch weitere Fortnahme von Wasser hervorbringen; denn

das spezifische Lösungsvolum ist von dem des reinen Anilins bei derselben Temperatur nicht weit entfernt.

Um die Vergleichung der zwei Kurven zu vervollständigen sei bemerkt, dass ebenso, wie es möglich ist, aus Fig. 3 die Verteilung von Alkohol zwischen seiner flüssigen und seiner dampfförmigen Schicht unter gegebenen Umständen zu berechnen, wir auch die Verteilung von Anilin zwischen der Anilinschicht und der Wasserschicht unter gegebenen Bedingungen beurteilen können. In dem Falle, dass das Totalvolumen eines Rohrs, welches n Gramm Alkohol enthält, z. B. bei 230° gleich $n.x$ ist, ergiebt sich, falls x zwischen b und c auf der Isotherme liegt (wenn x, b, c die auf derselben Horizontallinie liegenden Volumina sind), das Gewicht des Alkohols in der oberen Schicht gleich $n.\frac{x-c}{b-c}$, und das Gewicht der flüssigen Schicht $n.\frac{b-x}{b-c}$; die Volumina betragen in Kubikcentimetern $n.b\frac{x-c}{b-c}$ resp. $n.c\frac{b-x}{b-c}$, die zusammen die Summe $n.x$ ergeben. Ebendasselbe gilt für das Gemenge von Anilin und Wasser (Fig. 2). Sei $n.x$ das Totalvolum des Gemenges (beide Schichten zusammengerechnet), welches n Gramm Anilin enthält bei z. B. 140°, und sei x wie im vorigen Fall bestimmt, dann ist $n.\frac{x-c}{b-c}$ das Gewicht des Anilins in der Wasserschicht und $n.\frac{b-x}{b-c}$ sein Gewicht in der Anilinschicht; die Totalvolumina beider Schichten sind $n.b.\frac{x-c}{b-c}$ resp. $n.c.\frac{b-x}{b-c}$, und ihre Summe gleich $n.x$.

Wenn die wirklichen Gewichte von Anilin und Wasser im Gemenge bekannt sind, so kann man den Wert von x mit befriedigender Genauigkeit mittelst graphischer Methoden bestimmen, und in dieser Weise kann man alle Thatsachen betreffs der Verteilung bei beliebigen Temperaturen ermitteln.

Da nun dieser Fall von Anilin und Wasser kein vereinzelter ist, sondern für viele der von Alexejew untersuchten Fälle typisch ist, da ferner kein Umstand bekannt ist, welcher vermuten liesse, dass solche Verhältnisse nicht allgemein sind, so muss man zugeben, dass die Thatsachen die Hypothese eines kritischen Lösungspunktes, welche ich aus der allgemeinen Lösungstheorie früher gezogen habe, sehr unterstützen. Wir können dies alles in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Bei jedem System, welches ursprünglich aus einem festen Körper und seinem Lösungsmittel besteht, hat der feste Körper einen Schmelzpunkt, welcher niedriger liegt, als sein wahrer Schmelzpunkt. Bei höhe-

rer Temperatur besteht das System aus zwei Flüssigkeiten, von welchen jede eine gesättigte Lösung der anderen ist.

2) Diese zwei Flüssigkeiten vereinigen sich zu einer homogenen Lösung bei einer Temperatur, welche von dem Verhältnis der zwei Bestandteile abhängt. Es giebt aber ein Verhältnis, welches eine höhere Temperatur verlangt, als irgend welche andere. Diese ist die kritische Lösungstemperatur, und bei noch höheren Temperaturen ist jeder Bestandteil in anderen unendlich löslich.

Einige Ideen über Lösung.

Von

W. Ramsay.

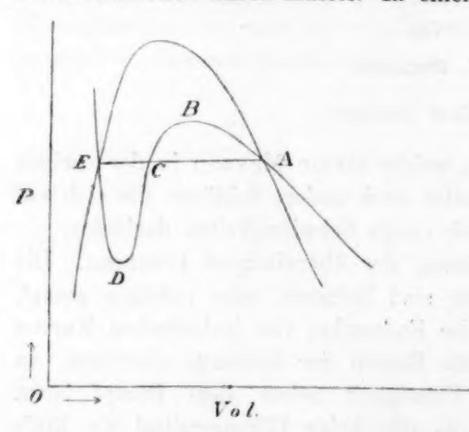
(Mit einer Textfigur.)

Die Theorie über Lösungen, welche Orme Masson in der vorigen Abhandlung dargelegt hat, gestattet noch andere Schlüsse, die sich auf Phänomene beziehen, welche noch einige Schwierigkeiten darbieten.

Der erste giebt eine Erklärung der übersättigten Lösungen. Die von Masson mitgeteilten Kurven sind Isobaren, oder richtiger gesagt, sie bilden eine Kurve, welche die Endpunkte von isobarischen Kurven repräsentieren, wo letztere in die Region der Gemenge eintreten. In diesem Bezirk existiert eine Flüssigkeit neben dem Dampf bezw. zwei Lösungen nebeneinander (da alle beide Lösungsmittel die Rolle von gelösten Körpern sowie auch von Lösungsmitteln spielen). Die Angaben von Alexejew genügen nicht, um eine Kurve zu konstruieren, welche einen ähnlichen, von den Endpunkten der isothermischen Linien begrenzten Bezirk bestimmt. Doch lässt sich vermuten, dass es möglich sein würde, den osmotischen Druck der verschiedenen Gemenge zu bestimmen. Auf diese Weise könnte man isothermische Kurven ermitteln und ein ähnliches Diagramm ausarbeiten, worin der durch die Kurve eingeschlossene Raum demjenigen entspricht, von dem man die Form bei Gasen aus den Messungen von Andrews und anderen Arbeitern genau kennt. Und solche isothermische Kurven werden ohne Zweifel dieselbe allgemeine Form besitzen, wie die der Gasflüssigkeitskurve.

Wenn diese Vorstellung als begründet angenommen wird, können wir uns eine isothermische Kurve von derselben Gestalt denken, wie Andrews' Kurve für Kohlensäure oder die Kurven für Alkohol u. s. w., die von S. Young und mir ermittelt worden sind. Nun habe ich in Gemeinschaft mit Young gezeigt, dass bei konstantem Volum der Druck eines Dampfes sowie auch einer Flüssigkeit als lineare Funktion der Temperatur zu betrachten ist, und es ist uns gelungen, Druck und Volum für eine beliebige Isotherme zu berechnen, wobei der allmähliche Übergang von flüssigem Zustande in den gasförmigen anschaulich wird. Es wäre

interessant zu untersuchen, ob hier auch bei konstanter Konzentration der osmotische Druck sich als lineare Funktion der Temperatur zeigen wird. Doch abgesehen hiervon scheint es mir im höchsten Grad wahrscheinlich, dass hier auch ein kontinuierlicher Übergang von Lösungsmittel zu Lösungsmittel möglich ist, welcher sich als eine kontinuierliche Kurve darstellen lassen müsste. In einem solchen Fall müsste, wenn die Konzentration der Lösung durch Abnahme des Lösungsmittels vermehrt wird, die andere Flüssigkeit sich nicht sichtbar abscheiden, sondern alle beide müssten Gemenge bleiben, bis das eine Lösungsmittel vollkommen entfernt worden ist. Folgende Skizze wird dies klar machen. Die Kurve *ABCDE* kann entweder den allmählichen Übergang von Gas in Flüssigkeit bei konstanter Temperatur und bei abnehmendem Volum, oder auch einen ähnlichen Übergang von gesättigter Lösung in reine Substanz bei zunehmender Konzentration vorstellen.



Die Versuche von Aitken haben nun gezeigt, dass es möglich ist, einen Teil der Kurve *AB* zu verwirklichen; die bekannte Erscheinung vom „Sieden mit Stossen“ giebt einen Teil der Kurve *ED*, und es lässt sich fragen, unter welchen Umständen solche labile Zustände bei Lösungen möglich sind.

In Betreff dieses Teils der Kurve, welche ich mit *AB* bezeichnet habe, giebt es kaum Zweifel. Es ist der Zustand der Übersättigung. Bei Flüssigkeit-Gas wird das Volum bei konstanter Temperatur vermindert, ohne dass Flüssigkeit sich aussondert; bei Lösungen kann man die Konzentration vermehren, ohne dass die gelöste Substanz sich ausscheidet. Es ist von Nicol experimentell bewiesen, dass es möglich ist, trockenes Natriumsulfat in einer gesättigten Lösung von demselben Salz aufzulösen, ohne dass Krystallisation eintritt, und damit haben wir eine Verwirklichung des labilen Teils der Kurve *AB*. Bei Flüssigkeit-Gas fällt schliesslich der Druck, indem sich Tropfen bilden; bei Lösungen entsteht Krystallisation, und die zwei Lösungsmittel trennen sich. Doch sind die Erscheinungen nicht vollkommen analog; die vollkommene Analogie wäre, wenn die Temperatur bei Flüssigkeit-Gas so niedrig

wäre, dass die sich trennende Substanz nicht in flüssiger, sondern in fester Form sich abschiede. So viel ich weiss, ist dies bis jetzt nicht beobachtet worden; doch giebt es keinen Grund, warum es nicht möglich sein sollte.

Über den Teil der Kurve *DE* besteht etwas Ungewissheit, doch kann es vielleicht dem Zustand von Syrup entsprechen. Bei etwas erhöhter Temperatur löst sich Wasser in Rohrzucker; es ist ja möglich, eine Lösung von etwa 1 g Wasser in 100 g geschmolzenem Rohrzucker zu erzeugen, und eine solche Lösung bleibt immer zähflüssig, wenn sie rasch abgekühlt wird. Es wäre also möglich mit einer verdünnten Lösung von Zucker anzufangen, und indem Wasser allmählich entfernt wird, einen kontinuierlichen Übergang in festen Zucker zu ermitteln. Doch da wir gar nichts vom osmotischen Drucke wissen, kann man diese Analogie nicht als festgestellt annehmen. Ich möchte also diese Analogie als blosse Möglichkeit andeuten; in beiden Fällen mangelt es an Beweisen.

Noch ein Punkt bleibt zu erwähnen. Während der letzten neun Monate habe ich mich bemüht, die isentropischen Beziehungen für Gas und Flüssigkeit bei Äther zu untersuchen; durch die Schallmethode und andere Beobachtungen ist es möglich, die spezifische Wärme bei konstantem Volum und bei konstantem Druck zu ermitteln. Es ist unverkennbar, dass ähnliche Beziehungen sich für Lösungen werden bestimmen lassen, und wahrscheinlich mit einer viel grösseren Leichtigkeit. Alexejew hat einige Messungen gemacht, welche für diesen Zweck anwendbar sein könnten, doch sind sie zu vereinzelt, und die nötigen Angaben betreffs des osmotischen Druckes sind völlig unbekannt. Es wäre wohl möglich, durch eine Reihe von Versuchen die Wärmeentwicklung bei zunehmender Konzentration zu ermitteln, und in dieser Weise die spezifische Wärme bei konstantem osmotischen Druck, sowie auch bei konstanter Konzentration zu ermitteln. Ich weiss nicht, ob solche Versuche Resultate von derselben Genauigkeit liefern würden, wie die, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen, doch wäre es gewiss wünschenswert, ähnliche Versuche auszuführen.

University College, London. 12. Februar 1891.

Notiz über die Adhäsion beim Gefrierpunkte.

Von

F. Wald.

Benetzt eine Flüssigkeit einen festen Körper, so muss man aus dem Entropiesatz schliessen, dass die Flüssigkeit eine Erniedrigung ihrer Dampfspannung erleidet, und dass sie auf den festen Körper einen mechanischen Druck ausübt. Der letztere erscheint nach gewöhnlicher Auffassung als ein Zug, welcher vom festen Körper auf die Flüssigkeit ausgeübt und als Adhäsion bezeichnet wird.

Die Notwendigkeit der Dampfspannungsdepression ergiebt sich aus folgender Überlegung:

Taucht man einen trockenen Körper in eine benetzende Flüssigkeit ein, so kann er nicht ohne Arbeitsaufwand wieder trocken gemacht werden, wie es bei einem nicht benetzten Körper der Fall ist, welcher, aus der Flüssigkeit entfernt, genau wieder seinen ursprünglichen Zustand annimmt. Wenn wir somit die benetzende Flüssigkeit verdampfen, so müssen wir auch hierbei Arbeit aufwenden, das heisst, es ist selbst im idealen Fall einer vollkommen umkehrbaren Zustandsänderung mechanische Arbeit nötig, wenn die Flüssigkeit vom Körper getrennt und wieder in tropfbar flüssiger Form erhalten werden soll. Dies ist aber nicht anders möglich, als wenn die vom benetzten Körper verdampfende Flüssigkeit eine geringere Dampfspannung hat, als die freie Oberfläche der Flüssigkeit selbst, und der gesuchte Arbeitsaufwand ist gegeben durch die Arbeit, welche zur Kompression des Dampfes auf die normale Sättigungsspannung erforderlich ist (die Kompression vollkommen umkehrbar gedacht). Da sich aber begreiflicherweise die Dampfspannungserniedrigung unmöglich auf sämtliche, mit dem benetzten Körper in Berührung befindliche Flüssigkeit erstrecken kann, so kann die Erniedrigung der Dampfspannung erst dann bemerklich werden, wenn die benetzende Schicht genügend dünn geworden ist. Es muss ein kontinuierlicher Übergang von der normalen zur erniedrigten Dampfspannung stattfinden, und der Dampfdrucküberschuss der weiter abstehenden Flüssigkeitsteilchen gegen die benetzenden muss als mechanischer Druck gegen den benetzten Körper zum Vorschein kommen.

Die dem Körper nächst anliegende Flüssigkeitsschicht bildet gleichsam ein mehr oder weniger vollständiges Vakuum, wenigstens bezüglich ihrer Dampfspannung. Dass die Dampfspannung der benetzenden Flüssigkeit ausserdem noch auch von der Form ihrer Oberfläche abhängig sein muss, darf hier wohl als bekannt vorausgesetzt werden, berührt aber nicht die weiteren Erwägungen. Wir stellen uns einfach die benetzte Oberfläche eben vor.

Es entsteht nun die interessante Frage, wie sich die Sache verhält, wenn fester Körper und Flüssigkeit aus derselben Substanz bestehen, wenn also beispielsweise Eis beim Gefrierpunkte mit Wasser in Berührung steht; an ein ähnliches Verhalten wie z. B. zwischen Glas und Quecksilber ist nicht zu denken, weil sonst das Eis eine grössere Dampftension haben müsste als Wasser, und daher neben Wasser nicht bestehen könnte. Muss deshalb jeder schmelzende Körper von seiner Schmelze benetzt werden, wie es anscheinend zwischen Eis und Wasser der Fall ist?

Man hat bekanntlich angenommen, dass Eis beim Gefrierpunkt genau dieselbe Dampftension haben müsse als wie Wasser, weil sonst das Wasser neben Eis nicht bestehen könnte. Dieser Schluss scheint mir aber sehr anfechtbar zu sein; gesetzt es befinde sich trockenes Eis bei 0°. neben Wasser unter einer Glocke, und es sei die Dampfspannung des Eises geringer als die des Wassers, dann wird allerdings Wasser auf das Eis hinüberdestillieren, aber nur so lange, bis das Eis vollständig benetzt ist, dann tritt wieder Gleichgewicht ein. Damit fällt aber der bekannte Nachweis[1]) zusammen, dass die Dampfspannungskurve eines festen Körpers beim Gefrierpunkte an die Kurve der Flüssigkeit mit einem Knick anschliessen müsse. Es ist wenigstens denkbar, dass beim Gefrierpunkt die Dampfspannungskurve einen Sprung bildet.

Denken wir uns, dass ein Stück Eis von tief unter dem Gefrierpunkt liegender Temperatur in einem Vakuum allmählich erwärmt wird, so würde die Spannung des gebildeten Wasserdampfes stetig bis zum Gefrierpunkte zunehmen; bei weiterer Wärmezufuhr würde das Eis oberflächlich schmelzen, und die Dampfspannung würde mit der Dicke der benetzenden Schicht fortwährend steigen bis zur normalen Sättigungsspannung des Wassers von 0°. Nach völligem Schmelzen des Eises würde dann mit fortschreitender Erwärmung die Dampftension in be-

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann **103**, 206—209; Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie **1**, 746.

kannter Weise wachsen. — Man kann übrigens das Problem unter Annahme einer Benetzung des Eises durch Wasser noch in einer anderen Richtung betrachten:

Ein hohes Parallelepiped von Eis befinde sich bei 0° im Vakuum. Das Eis beginnt zu verdampfen, da aber eine Dampfsäule am Boden infolge ihres Eigengewichtes einen entsprechend grösseren Druck besitzen muss als oben, so wird bei genügender Höhe des Eisblockes eine Destillation eintreten, wobei der Eisblock an seiner oberen Seite verdampft, während sich an seinem Fusse ein Wasserspiegel bildet, welcher das Eis benetzt. Gleichgewicht würde nach der üblichen Ansicht erst dann eintreten, wenn die Oberfläche des Eises genau in die Oberfläche des Wassers fiele, wobei natürlich der Eisblock am Schwimmen verhindert sein müsste, weil er andernfalls vollständig schmelzen würde. Hat aber Wasser an einer vertikalen Eisfläche eine gewisse Steighöhe, so würde die Eisschmelzung nur so lange fortschreiten, bis die obere (trockene), horizontale Eisfläche bis an die eben noch benetzte Seitenwand herabsinkt.

In diesem Niveau hätte der Dampf die Spannung, wie sie trockenem Eis entspricht, während abwärts die Dampfspannung durch das Eigengewicht des Dampfes kontinuierlich steigen müsste, bis sie im Niveau des Wasserspiegels genau zur Sättigungsspannung desselben anwachsen würde.

Bezeichnet r die Verdampfungswärme des Wassers, f die Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfes, s_1 das Dampfvolum des gesättigten Wasserdampfes, s das Volum des Wassers; ferner R die Verdampfungswärme des Eises, F die Dampfspannung des gesättigten Eisdampfes, S_1 das Dampfvolum des gesättigten Eisdampfes, S das Volum des Eises, sämtliche Grössen auf 0° bezogen, so gilt bekanntlich:

$$\frac{r}{T} = \frac{s_1 - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T}$$

und

$$\frac{R}{T} = \frac{S_1 - S}{J} \cdot \frac{\partial F}{\partial T}$$

Da das Volum des Eises und des Wassers als fast identisch angesehen werden darf, ferner die Verdampfungswärme des Eises um die Schmelzwärme grösser ist als die des Wassers, und endlich angenommen wurde, dass die Dampfspannung des gesättigten Eisdampfes gleich ist der des gesättigten Wasserdampfes (sämtlich auf den Schmelzpunkt bezogen), somit $s_1 = S_1$ und $s = S$, so wurde geschlossen, dass

$$\frac{\partial F}{\partial T} > \frac{\partial f}{\partial T}$$

dass also die Spannkraftskurve beim Schmelzpunkt einen Knick besitzt.

Nach der hier gemachten Voraussetzung wäre aber die Dampfspannung des trockenen Eises wesentlich kleiner als die des Wassers, und somit könnte der obige Schluss nicht mehr mit Sicherheit aufrecht erhalten werden, da die Dampfvolumina sehr verschieden wären.

Nun ist es allerdings richtig, dass einschlägige Untersuchungen einen Sprung in der Dampfspannungskurve beim Erstarrungspunkt bisher nicht ersehen liessen, indessen glaube ich doch, dass die Frage einer Untersuchung wert wäre. Lässt sich beweisen, dass beim Gefrierpunkt Eis vom Wasser thatsächlich benetzt wird, wie der Anschein zeigt, dass also beispielsweise Wasser in kapillaren Eisröhren thatsächlich gehoben wird, dann müsste unbedingt die bisherige Ansicht über den Verlauf der Dampfspannungskurve beim Gefrierpunkte modifiziert werden.

Sollte sich aber die scheinbare Adhäsion des Wassers an Eisflächen als Trug erweisen, dann hätte man den interessanten Fall vor sich, dass ein Körper von einer Flüssigkeit weder benetzt, noch im üblichen Sinn „nicht benetzt“ wird, dass sich vielmehr beide gar nicht beeinflussen. Vielleicht findet meine Anregung fruchtbaren Boden.

Zum Schluss noch eine kleine Bemerkung. Bekanntlich wächst die Dampfspannung einer konvexen Flüssigkeitsoberfläche mit dem Krümmungsradius und ist aller wachsenden Werte fähig, je kleiner die Tröpfchen werden.

Es ist daher vorauszusehen, dass beispielsweise selbst eine ebene Spiegelglasplatte Quecksilberdämpfe kondensieren kann, so lange die gleichzeitig vorhandenen Quecksilbertröpfchen klein genug sind; bei fortschreitender Verdichtung müsste allerdings die ebene Quecksilberfläche zerreissen und Bildung von Tröpfchen stattfinden.

Referate.

89. Wird chemische Wirkung durch den Magnetismus beeinflusst? von M. Loeb (Am. Chem. Journ. 13, 9. 1891). Es wurde die Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosulfat durch Kaliumchlorat vergleichend beobachtet, indem die Lösung sich einerseits unter gewöhnlichen Umständen, andrerseits in einem magnetischen Felde von etwa 18000 c. g. s. befand. Es ergab sich kein messbarer Einfluss des Magnetismus, und der Verfasser sieht sich daher zu dem Schluss geführt, dass bei den früheren Beobachtungen, aus welchen ein solcher Einfluss abgeleitet worden ist (bei welchen stets metallisches Eisen in Frage kam. Ref.), andere Ursachen thätig gewesen sein müssten. Angesichts des Umstandes, dass der Unterschied der Magnetisierungskonstante zwischen Ferro- und Ferrisalz unvergleichlich viel kleiner ist, als der zwischen Eisensalzen und metallischem Eisen, dürfte indessen der letztere Schluss zweifelhaft sein. *W. O.*

---

90. Die Elektrolyse metallischer Sulfocyanate von Lee K. Frankel (Proc. Chem. Sec. Franklin Inst. Febr. 1891, S. 7). Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Kalium- oder Ammoniumsulfocyanat wird Pseudosulfocyan ausgeschieden; verdünnte Lösungen bleiben lange klar. Vorhandenes Quecksilber und Gold werden vollständig und gut abgeschieden, Kadmium erscheint sehr schwammig. Palladium, Nickel, Kobalt, Zink wurden nur unvollständig abgelagert, ebenso Eisen und Mangan. Blei erscheint als Superoxyd an der Anode, als Metall an der Kathode; ersteres löst sich allmählich, aber nicht vollständig. Auch mit Antimon, Wismut und Zinn waren die Ergebnisse unbefriedigend. *W. O.*

---

91. Die Anwendung der elektrolytischen Methode auf Rhodium von E. F. Smith (Proc. Chem. Sec. Franklin Inst. 1891, S. 2). Natriumrhodiumchloridlösung wurde mit gewöhnlichem Natriumphosphat versetzt und elektrolysiert. Die Abscheidung erfolgt schnell und vollständig. *W. O.*

92. Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers von E. F. Smith (Proc. Chem. Sec. Franklin Inst. 1891, S. 3). Es wurde Quecksilbersulfid in Natriumsulfidlösung (spez. Gew. 1·19) gelöst und elektrolysiert. Die Abscheidung war vollständig. Vorhandenes Arsen bleibt gelöst. *W. O.*

93. Die elektrolytische Bestimmung des Goldes von E. F. Smith (Proc. Chem. Sec. Franklin Inst. 1891, S. 4). Die Ausscheidung aus einer Natriumsulfid enthaltenden Lösung durch den Strom ist vollständig. Die Trennung von Arsen, Wolfram und Molybdän gelingt vollständig, nicht die von Zinn. *W. O.*

---

94. Ist Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüchtig? von G. A. König (Proc. Chem. Sec. Franklin Inst. 1891, S. 2). Eisen, welches

sich 9 Monate lang in einem Exsikkator über Schwefelsäure befunden hatte, war mit einer weissen Schicht von Ferrosulfat überzogen. Der Verfasser findet keine andere Annahme wahrscheinlich, als die der Verflüchtigung der Schwefelsäure. *W. O.*

---

95. Die Wechselwirkung zwischen den Haloidsalzen der Alkalimetalle und den Merkurohaloidverbindungen von A. Ditte (A. ch. ph. (6) **22,** 559—567. 1891). Calomel wird von Cyankalium mit 118 *K* Wärmeentwicklung gelöst, von Jodkalium mit 121 *K*, von Bromkalium mit — 89 *K*, von Chlorkalium mit — 103, indem sich Merkurisalz bildet und Quecksilber abscheidet. Quecksilberbromür giebt mit Cyankalium 77 *K*, mit Jodkalium 43 *K*, mit Bromkalium — 62 *K*, mit Chlorkalium — 110 *K*. Quecksilberjodür giebt mit Cyankalium 28 *K*, mit Jodkalium — 40 *K*, mit Brom- und Chlorkalium — 68 *K*. Alle diese Reaktionen finden statt. Wo sie mit der Wärmeentwickelung verbunden sind, „erklärt" sie der Verfasser durch das Prinzip von Berthelot, wo sie Wärme verbrauchen, zieht er die „Dissociation" der Merkuroverbindung in Merkuriverbindung und Quecksilber heran.

Bemerkenswert ist, dass diejenigen der erwähnten Reaktionen, welche Wärme verbrauchen, sämtlich bei höherer Temperatur viel weiter gehen, als bei niederer. (Es entspricht dies einem bekannten allgemeinen Prinzip. Ref.) *W. O.*

---

96. Über ein elektrochemisches Aktinometer von H. Rigollot (A. ch. ph. (6) **22,** 567—574. 1891). Über das von Gouy und dem Verfasser angegebene Aktinometer (**2,** 555) aus zwei Kupferstreifen, die in der Flamme oxydiert sind und in eine Salzlösung tauchen, werden genauere Angaben gemacht. Mit Lösungen von Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium (1 : 1000) liegt die Empfindlichkeitskurve folgeweise etwas mehr nach der Seite der kürzeren Wellen; die Maxima liegen im Blaugrün zwischen 0·530 und 0·490 μ. Die elektromotorische Kraft ist nahe proportional der Intensität. *W. O.*

---

97. Wirkung des isolierenden Mittels auf die Potentialausgleicher, die auf dem Austropfen von Flüssigkeit beruhen von G. Gouré de Villemontée (Journ. de Phys. **10,** 76—85. 1891). Es werden zwei Tropfapparate symmetrisch aufgestellt, durch ein Elektrometer verbunden, und dann wird bei einem derselben die umgebende Atmosphäre verändert. Das Elektrometer lässt dann erkennen, ob eine Potentialdifferenz auftritt. Es wurden Versuche mit Luft und Kohlendioxyd ausgeführt, als Flüssigkeit diente eine einprozentige Kupfersulfatlösung. Befand sich einerseits Luft, andererseits reines Kohlendioxyd, so wurde eine Potentialdifferenz von 0·137 Volt beobachtet; dieselbe wurde Null, wenn statt des Kohlendioxyd ein Gemenge aus gleichen Volumen Luft und Kohlendioxyd, oder mit weniger Kohlendioxyd benutzt wurde.

Es besteht somit an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten und Gase eine Potentialdifferenz. *W. O.*

98. Notiz über die Beziehung zwischen Volum, Druck und Temperatur bei Flüssigkeiten von C. Barus (Amer. Journ. of Sc. **38,** 407—408. 1889). Der Verfasser hat an Alkohol, Äther, *p*-Toluidin, Diphenylamin, Paraffin, Thymol und

einigen anderen Stoffen innerhalb sehr weiter Grenzen bestätigt, dass die Druck-Temperaturkurven bei konstantem Volum geradlinig sind (vergl. Ramsay und Young **1,** 434). Die ausführlichen Mitteilungen über die Ausführung der Versuche finden sich im Amer. Journ. of Sc. **39,** 478—511. 1890. *W. O.*

---

99. Untersuchungen über Kobalt von H. Remmler (Inaug.-Diss. Erlangen 1891, 32 S.). Kobaltihydroxyd wurde mit Ammoniak (in welchem der Verfasser es etwas löslich fand) in vielen successiven Portionen digeriert und die so erhaltenen Auszüge nach der Methode von Russel (Glühen in Kohlensäure, wobei Kobaltoxydul entsteht, und Überführen in Metall durch Wasserstoff) zur Atomgewichtsbestimmung benutzt. Auf diese Weise wurden 25 Anteile erhalten, deren Atomgewichte zwischen 59·53 und 58·30 schwankten, und zwar in unregelmässiger Weise. Der Verfasser meint dies nicht Versuchsfehlern zuschreiben zu können, da Proben derselben Fraktion höchstens Abweichungen in der zweiten Dezimale geben, und sieht in den Ergebnissen seiner Versuche eine Bestätigung der von Krüss und Schmidt (**3,** 140) aufgestellten Behauptung, dass das gewöhnliche Kobalt ein zusammengesetzter Stoff sei. *W. O.*

---

100. Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Atomgewicht und Magnetismus von L. Errera (Ber. **24,** 88—89. 1891). Der Verfasser erwähnt, dass er 1878 bei der belgischen Akademie ein versiegeltes Schreiben hinterlegt habe, dessen Inhalt 1881 veröffentlicht wurde; in demselben war ausgesprochen, dass die Elemente der ungeraden Reihen Mendelejews diamagnetisch, die der geraden Reihen paramagnetisch seien. Carnelley hat dasselbe 1879 (Ber. **12,** 1958) ausgesprochen. Der Verfasser hält diesen Satz gegenüber einer Aufstellung Bachmetjeffs aufrecht und weist einzelne Irrtümer des letzteren nach. *W. O.*

---

101. Die Löslichkeit der Gase in Wasser von L W. Winkler (Ber. **24,** 89—101. 1891). In einem etwa 2 l grossen, mit einer langen abwärtssteigenden kalibrierten Röhre versehenen Ballon wird Wasser ausgekocht und dessen Gewicht bestimmt. Alsdann öffnet man die Röhre unter Quecksilber und lässt ein genau gemessenes Gasvolum hineintreten. Durch Verbindung mit einem Manometer und Unterbringung des Apparates in einem grossen Wasserbade kann man den Druck und die Temperatur regeln. Der Dampfdruck des Wassers wird gleichzeitig an einem in demselben Wasserbade stehenden „Tensionsmesser" bestimmt. Die Sättigung erfolgt zuerst annähernd bei höherem Druck, dann wird der (niedrigere) Versuchsdruck hergestellt, und so lange geschüttelt, bis kein Gas mehr austritt.

Die mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Absorption von Wasserstoff in Wasser zwischen 0° und 50°. Ebenso wie Timofejew (**6,** 141) fand er den Absorptionskoeffizienten mit steigender Temperatur abnehmend; die Zahlen beider Beobachter stehen sich ziemlich nahe. Der Verfasser giebt an, dass von 60° ab der Absorptionskoeffizient des Wassers bei einem Werte von 0·0160 konstant werde, indessen sind die Messungen bei diesen Temperaturen wegen des hohen Dampfdruckes des Wassers weniger genau. *W. O.*

---

102. Die Brechungsindices des Wassers von J. W. Brühl (Ber. 24, 644—649. 1891). Der Verfasser hat folgende Brechungsindices bestimmt:

Temp.	19·9°	23·7°	25·3°	26·0°	27·0°
K	1·32888	1·32881	1·32852	—	1·32830
Li	1·33088	1·33077	1·33041	—	1·33033
H_α	1·33120	1·33091	—	1·33050	—
Na	1·33305	1·33280	1·33249	—	—
Tl	1·33493	1·33468	1·33447	—	1·33428
H_β	1·33720	1·33692	—	1·33625	—
H_γ	1·34045	1·34016	—	—	—
H_δ	1·34239	—	—	—	—

W. O.

103. Über die Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Strukturformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und des Benzols von J. W. Brühl (Ber. 24, 650—656. 1891). Der Verfasser legt dar, dass man aus den Verbrennungswärmen der fraglichen Stoffe keine sicheren Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen könne. *W. O.*

104. Über die Beziehungen zwischen den spektrometrischen Konstanten und der chemischen Konstitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols von J. W. Brühl (Ber. 24, 656—668. 1891). Die Molekularrefraktion des Epichlorhydrins ist = 20·47 (n^2-Formel) für H_α und 20·44 für Natriumlicht, entsprechend der üblichen Formel, welche 20·28, resp. 20·44 berechnen lässt. *W. O.*

105. Die Zusammensetzung des Wassers nach dem Gewicht von Dittmar und Henderson (Proc. Phil. Soc. Glasgow, 1890—91. 53 S.). Zunächst sei im Interesse der künftigen Geschichtsschreibung der Druckfehler „C mm. to the Soc., 17. December 1891“ statt 1890 im Datum der Abhandlung erwähnt. — Die Verfasser beginnen mit einer kritischen Besprechung der Arbeit von Dumas, und betonen die Unsicherheit der Ableitung des von einigen Autoren als wahrscheinlichsten angenommenen Wertes 15·96 : 1. So giebt Dumas zwar an, dass er sein Kupferoxyd im Vakuum gewogen habe, nicht aber, dass er das Gewicht des Wassers auf das Vakuum reduziert habe. Nimmt man an, dass dies nicht geschehen sei, so wird das Verhältnis 15·81 : 1. Erdmann und Marchand trockneten das austretende Gas nur mit Chlorcalcium und haben dadurch möglicher Weise Wasser verloren.

Die Verfasser gehen dann zu einer experimentellen Kritik der Arbeit von Dumas über. Wasserstoff giebt in Berührung mit Schwefelsäure Schwefeldioxyd, was einen erheblichen Fehler bedingen kann.

Nach eingehenden Studien der einzelnen Teile des Prozesses wurden dann 14 Synthesen von Wasser nach derselben Methode durchgeführt. Von diesen wurden vier verworfen; die übrigen führen zu dem Wert $O : H = 16 : 1{\cdot}0085$ oder 15·866 : 1. Das erhaltene Wasser erwies sich als vollkommen rein.

Zum Schluss gaben die Verfasser eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Werte. Die neueren sind für $O = 16$.

Stas	1·0075
Cooke und Richards	1·0083
W. A. Noyes	1·0072
Lord Rayleigh	1·0069
Keiser	1·0032

Es haben somit alle neueren Messungen auf $H = 1·007$ bis 1·008, oder $O = 15·87$ bis 15·89 geführt, mit einziger Ausnahme der von Keiser. Es erscheint somit eine Revision der Arbeit des letzteren sehr wünschenswert. Auf alle Fälle hat der Wert 15·96 auch den letzten Schimmer von „Wahrscheinlichkeit" verloren.

W. O.

---

106. Über goldfarbenes allotropisches Silber von Carey Lea (Sill. Am. Journ. of Sc. (3) **41,** 179—190. 1891). Das allotrope Silber (**4,** 494), welches der Verfasser entdeckt hat, zeigt ganz andere Reaktionen, als gewöhnliches. So wird es von Salzsäure in Chlorsilber verwandelt (bis zu einem Drittel), während der Rest gleichzeitig in gewöhnliches Silber übergeht; in letzterem Sinne wirken auch viele andere Säuren.

Die Umwandlung des allotropen Silbers in gewöhnliches wird auch durch mechanische Wirkung, Wärme, Licht und elektrische Entladungen hervorgebracht, und zwar bringt Licht eine intermediäre Form hervor, auf die es nicht weiter einwirkt; Wärme und chemische Wirkungen erzeugen zuerst die intermediäre Form und dann gewöhnliches Silber; Druck und elektrische Entladungen geben nur letzteres.

Wegen der vielen interessanten Einzelheiten muss auf die Originalabhandlung (die inzwischen auch im Phil. Mag. (5) **31,** 238—350 abgedruckt ist) verwiesen werden.

W. O.

---

107. Über allotropisches Silber. II. Beziehungen des allotropischen Silbers zu dem in Silberverbindungen vorhandenen Silber von C. Lea (Amer. Journ. of Sc. (3) **41,** 259—267. 1891). Die verschiedenen Formen des Silbers müssen polymere Atomgruppierungen sein, und zwar ist dem allotropen Silber, weil es chemisch aktiver ist und ein kleineres spezifisches Gewicht hat, als das gewöhnliche (8·5 gegen 10·6), die kleinere Molekel zuzuschreiben. Es sind zu unterscheiden allotropisches Silber, die intermediäre Form (in welche ersteres durch Licht übergeht, vgl. das vorige Ref.) und gewöhnliches Silber. Der Verf. vermutet nun, dass die Modifikationen der Halogenensilberverbindungen daher rühren mögen, „dass das Silber in den vorerwähnten Modifikationen in den Verbindungen enthalten" sei und sucht den Parallelismus der Wirkungen verschiedener Energieformen auf allotropisches Silber und Silberhalogenverbindungen festzustellen.

Dass Licht, Spannungselektrizität und mechanischer Druck lichtempfindliches Bromsilber so verändern, dass es entwickelbar wird, ist bekannt. Der Verfasser stellt fest, dass dieselbe Veränderung durch Wärme auf Bromsilbergelatinepapier oberhalb 100° eintritt (hier ist die mögliche Wirkung der Papiersubstanz nicht ausgeschlossen), sowie dass im zugeschmolzenen Rohr in Wasser aufgeschlämmtes Chlor- und Bromsilber oberhalb 100° sich schwärzen.

Zeichen, die mit Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser) auf Bromsilberpapier gemacht waren, liessen sich entwickeln, wenn das Papier vorher mit verdünntem Ammoniak gebadet wurde.

In diesen Ergebnissen sieht der Verfasser eine Bestätigung seiner oben erwähnten Vermutung. Dem Referenten macht es Schwierigkeit, den eigentlichen Sinn derselben zu verstehen. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen kann der Zustand einer freien Molekel und der derselben Substanz in einer chemischen Verbindung überhaupt nie dasselbe sein. *W. O.*

---

108. Über die Zahlenbeziehungen in der Atomgewichtsreihe von E. Nickel (Chemiker-Zeitung 1891, Nr. 18). Aus der kurzen Mitteilung geht über die Bedeutung der aufgestellten Formeln nichts hervor. *W. O.*

---

109. Photoelektrische Versuche von G. M. Minchin (Phil. Mag. (5) **31,** 207—238. 1891). Die Abhandlung enthält eine lange Reihe von Experimenten über die Erzeugung von Potentialunterschieden durch Licht an Metallen, die in Flüssigkeiten tauchen. Es ist nicht ausführbar, die zahlreichen Einzelheiten hier wiederzugeben; die empfindlichsten Apparate wurden mit Zinnfolie, deren Oberfläche auf besondere Weise mit Oxyd überzogen war, in Methylalkohol erhalten. *W. O.*

---

110. Die spezifische induktive Kapazität von Elektrolyten von E. B. Rosa (Phil. Mag. (5) **31,** 188—207. 1891). Durch die Anziehung zwischen festen und beweglichen Elektroden wurden die fraglichen Werte gemessen. Sie ergaben sich entsprechend den früheren Beobachtungen, $K = 76$ für Wasser, $K = 26$ für Alkohol etc. *W. O.*

---

111. Über einige Fortschritte der physikalischen Chemie von A. Fock (Himmel und Erde, popul. Monatsschr. **3,** 5. 1891). Eine kurze Darstellung der neuen Entwicklungen in der Theorie der Lösungen. *W. O.*

---

112. Die physikalischen Eigenschaften der Elemente und ihre anschauliche Erklärung von A. Fock (Berlin, Meyer und Müller 1891, 16 S.). Bei dem Versuch, die räumlich gedachte chemische Formel in ihren Symmetrieverhältnissen mit der Krystallgestalt des entsprechenden Stoffes in Zusammenhang zu bringen, ist der Verfasser zu der Anschauung gelangt, dass die Metalle im festen Zustande sehr grosse Molekeln (z. B. aus 48 Atomen) besitzen, und dass der metallische Charakter mit der Grösse der Molekel zusammenhängt.

Andererseits deutet der Verfasser eine Wellentheorie aller Energieformen an und findet aus derselben eine Reihe von Erscheinungen „leicht verständlich“, deren Erklärung sonst als schwierig angesehen wird. Die grosse Kürze der Darstellung des Verfassers erlaubt keine weitere Kürzung zum Zweck der Zusammenfassung, und somit muss der Referent auf das Original verweisen. *W. O.*

---

113. Kalorimetrische Untersuchungen. Die Dampfspannungen einiger wässeriger Salzlösungen bei 0° von C. Dieterici (Wied. Ann. **42,** 513—536. 1891). Es wurde ein grosser Glasballon von konstanter Temperatur einerseits mit

einem Gefäss verbunden, welches die Salzlösung enthielt, andererseits mit einem Gefäss, das reines Wasser enthielt. Beide Gefässe waren bei 0° erhalten, das zweite befand sich im Eiskalorimeter. Wurde nach dem Leerpumpen des Ganzen die Salzlösung mit dem Ballon in Verbindung gesetzt, und dann dieser mit dem Wassergefäss, so verdampfte aus letzterem eine der Dampfdruckverminderung in der Salzlösung proportionale Wassermenge, deren Betrag durch die entsprechende Eisbildung im Eiskalorimeter gemessen wurde. Zur Vermeidung der Kondensation wurde der Ballon auf 10° erhalten.

Zur Untersuchung gelangten verschiedene Salze in einfach- bis zehnfach-normalen Lösungen. Die relative Verminderung war dem Salzgehalt proportional bei KCl, KBr, KJ, sie nahm mit steigendem Salzgehalt ab bei $NaNO^3$, und mit steigendem Salzgehalt zu bei $NaCl$ und $LiCl$.

Beim Vergleich mit den Zahlen von Tammann ergiebt sich die Gültigkeit des Baboschen Gesetzes (die schon Emden aussprach). Da dies im Widerspruch mit den Wärmetönungen der Salzlösungen beim Verdünnen steht, so giebt der Verfasser einige Überlegungen, die den Widerspruch aufklären sollen. Die Aufklärung scheint dem Referenten indessen näher zu liegen: die Verdünnungswärmen sind zu klein, um einen messbaren Einfluss zu üben, wie die Einführung annähernder Werte in der fraglichen Gleichung alsbald ersehen lässt.

Zum Schluss geht der Verfasser auf die Theorien von van't Hoff und Arrhenius ein. Die Übereinstimmung seiner Werte von i mit den aus der Leitfähigkeit und den Gefrierpunkten berechneten ist keine besonders gute, was bei der erheblichen Konzentration (Normallösungen) nicht überraschen kann; dass bei noch höheren Konzentrationen i zunimmt, wie schon Tammann fand, hat wohl dieselbe Ursache. Einige Versuche mit Harnstoff (2 bis 10fach-normal) und Zucker (2fach-normal) geben i gleich 0·84, resp. 1·08 statt 1·00; auch hier sind sehr grosse Konzentrationen angewendet worden. *W. O.*

---

114. Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen mittelst Magnesium, 4. Abhandl. von Cl. Winkler (Ber. **24**, 873—899. 1891). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen (**5**, 285 und 612) traten dem Verfasser beim Cer grosse Schwierigkeiten entgegen, die ihn zu der Entdeckung eines Cerwasserstoffs, CeH^2, führten. Der Stoff entsteht, wenn Cerdioxyd und Magnesiumpulver in Wasserstoff erhitzt wird; letzterer wird schnell absorbiert. Die Verbindung giebt mit Nitraten und Chloraten explodierende Gemenge, entzündet sich mit rauchender Salpetersäure und verbrennt leicht an der Luft.

Im übrigen entsteht beim Ausschluss von Wasserstoff bei der Einwirkung von Magnesium auf Cerdioxyd metallisches Cer.

Thoriumoxyd wird auch reduziert, aber wenig lebhaft; das Metall vermag sich mit Wasserstoff zu verbinden.

Zircondioxyd verhält sich wie Cerdioxyd und giebt eine Wasserstoffverbindung. Lanthanoxyd verhält sich völlig wie Cerdioxyd und bildet Lanthanwasserstoff, welcher äusserst leicht entzündlich ist.

Germaniumdioxyd wird von Magnesium heftig zu Metall reduziert, ebenso Zinn- und Bleioxyd.

Zum Schluss giebt der Verfasser eine Übersicht der Erscheinungen bei der Reduktion der Oxyde der vierten Gruppe durch Magnesium. *W. O.*

---

115. Die Zusammensetzung des Wassers nach dem Volum von E. W. Morley (Sill. Amer. Journ. of Sc. (3) **41**, 220—231 und 276—288. 1891). Seit Humboldt und Gay-Lussac das Volumverhältnis $O:H = 1:2$ oder genau 1:1·994 (nach Youngs Berechnung 1:1·997) festgestellt hatten, ist inzwischen nur von Scott (Nature **37**, 390 und 439. 1888 und Rep. Brit. Ass. 1888, 631) eine weitere Untersuchung angestellt worden, bei welcher keineswegs sehr reine Gase zur Verwendung kamen.

Mittelst Zink reines Wasserstoff zu gewinnen ist schwer, weil das Metall okkludierte Gase enthält. Durch Elektrolyse von Kalilauge erhält man ein kohlenstoffhaltiges Gas, wenn die Lauge Karbonate enthält. Schliesslich wurde verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert. Nach längerem Gebrauch des Apparates ging der Stickstoffgehalt im Wasserstoff auf 1 in 200000 zurück, und zuletzt wurde es unmöglich, überhaupt Verunreinigungen zu entdecken.

Die Gasmessungen wurden in einem besonders konstruierten Apparate mit so grosser Sorgfalt gemacht, dass die Fehler sich unter 0·01 ccm auf 200 ccm bewegten.

Zu jedem Versuch wurden 150 bis 200 ccm Sauerstoff und die entsprechende Menge Wasserstoff verbraucht; auch wurde bald das eine, bald das andere Gas in Überschuss genommen. Unter den 20 Versuchen sind 6, bei denen keines der Gase eine messbare Menge von Verunreinigungen enthielt.

Das Verhältnis der Gasvolume wurde von 2·00005 bis 2·00047 gefunden, das Mittel ist 2·00023. Es beträgt also, wie man aus dem Verhalten der Gase zu dem Boyleschen Gesetz erwarten durfte, das Volum des Wasserstoffs etwas mehr als das Doppelte von dem des Sauerstoffs, entgegen älteren, offenbar ungenaueren Angaben von Scott. Mit den neuerdings bestimmten spezifischen Gewichten der Gase ergiebt dies das Atomgewichtsverhältnis $H:O = 1:15{\cdot}88$, also eine weitere Bestätigung, dass das Verhältnis viel kleiner als 1:15·96 ist. *W. O.*

---

116. Untersuchungen über die Konstitution der Emissionsspektra der chemischen Elemente von J. R. Rydberg (Konigl. Svensk. vet. Ak. Handlingar **23**, Nr. 11, 1890. 152 S.). Diese Abhandlung enthält die ausführliche Mitteilung der früher (**5**, 227) vom Verfasser auszugsweise dargelegten Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten im Bau der Linienspektra der chemischen Elemente. *W. O.*

---

117. Über das Wesen der Flammenstrahlung von H. Ebert (Eder Jahrb. für Photogr. 1891). Da in der Flamme ein fortdauernder chemischer Prozess besteht, so ist zu erwarten, dass die Energie der Flammenstrahlung nicht sowohl von der Temperatur der Flamme, als von der Natur der in derselben stattfindenden chemischen Vorgänge bestimmt wird. Dementsprechend ergab sich, dass die Flamme des Bunsenbrenners (1300°) und die des durch Kohlendioxyd entleuchteten Leuchtgases (500°) die „Kohlebanden" bei der photographischen Aufnahme mit fast derselben Intensität zeigten. Der Verfasser erörtert die Anwendung dieses Ergebnisses auf mehrere praktische Fragen, so das Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung und die zweckmässigste Gewinnung von Licht. *W. O.*

---

118. Die chemische Konstitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben von C. von Than (Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitteil. **11**, 487—535. 1890). Der Verfasser wendet sich zunächst gegen die zur Zeit übliche Art, die Analysen von Mineralwässern zu berechnen, der er mit Recht Willkürlichkeit und Mangel an Begründung vorwirft und kommt auf seinen schon 1865 (Sitzungsber. Wien. Ak. **51**) gemachten Vorschlag zurück, als Ergebnis der Analyse das anzugeben, was sie allein erkennen lässt, nämlich die Menge von Kalium, Natrium, Calcium, Chlor, Schwefelsäurerest (SO^4) u. s. w., welche gefunden worden sind, mit anderen Worten die Menge der positiven und negativen Jonen. (Vergl. den gleichlautenden Vorschlag des Ref. **3**, 496, welcher ohne Kenntnis jener älteren Arbeit gemacht wurde.) In den Ergebnissen der neueren Theorie der Salzlösungen sieht der Verfasser einen schwerwiegenden Grund zu gunsten seiner Anschauungen, und giebt deshalb einen Überblick über die Theorieen von van't Hoff und Arrhenius. Ferner hat er sich durch Bestimmung des Gefrierpunktes einiger verdünnter Salzlösungen überzeugt, dass bei Lösungen von dem durchschnittlichen Gehalt der Mineralwässer die Dissociation schon nahezu vollständig ist.

Den Schluss der Abhandlung bilden zahlreiche Tabellen, welche die Berechnung einer Anzahl Mineralwässer nach den dargelegten Grundsätzen enthalten.

Es ist von Interesse zu sehen, wie die neuen Anschauungen auf scheinbar theoretisch längst erledigte und abgelegene Gebiete ihren Einfluss üben. *W. O.*

---

119. Eine optisch aktive Glycerinsäure von P. Frankland und W. Frew (Journ. Chem. Soc. 1891, 96—104). Durch die Einwirkung einer Reinkultur von Bacillus ethaceticus auf eine Lösung von Calciumglycerinat wurde ein optisch aktives Salz erhalten, welches eine rechtsdrehende Glycerinsäure ergab. Das Calciumsalz drehte links, ebenso das Natriumsalz. Die spezifische Drehung des ersteren war —12·1°, die der Säure zeigte sich infolge teilweiser Anhydrisierung beim Eindampfen veränderlich. *W. O.*

---

120. Bericht über den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse über Elektrolyse und Elektrochemie von W. N. Shaw (Rep. Brit. Assoc. 1890, Section A. 39 S.). Der Bericht behandelt die allgemeinen elektrolytischen Erscheinungen, die allgemein angenommenen Gesetze und Grundsätze, die Frage, was ein Elektrolyt ist, und welches die Jonen bei elektrolytischer Zersetzung seien; die Williamson-Clausiussche Hypothese sowie ihre Präzisierung durch Arrhenius, und umfasst in eingehender und objektiver Darstellung eine grosse Anzahl der gegenwärtig so lebhaft diskutierten Fragen. Die Abhandlung kann somit als zweckmässiges Hilfsmittel der Orientierung in diesem schwierigen Gebiet sehr nützlich sein. *W. O.*

---

121. Die Molekularvolume der gesättigten Dämpfe von Benzol und seinen Halogen-Abkömmlingen von Sydney Young (Journ. Chem. Soc. 1891, 125—139). Aus der Theorie von van der Waals folgt die Beziehung

$$\frac{V}{V'} = \frac{v}{v'} = \frac{T}{T'} \cdot \frac{p'}{p}$$

wo V das Molekularvolum einer Flüssigkeit, v das ihres gesättigten Dampfes, T die kritische Temperatur und p der kritische Druck ist; die gestrichelten Buch-

staben beziehen sich auf eine andere Flüssigkeit in einem „korrespondirenden“ Zustande. Um diese zu prüfen, bestimmte der Verfasser nach seinem Verfahren (7, 332 und 431) die Volume der gesättigten Dämpfe des Benzols, Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzols. Die Ergebnisse sind tabellarisch mitgeteilt.

Es ergiebt sich, dass die oben erwähnte Beziehung, welche bei den Halogenbenzolen wegen der Gleichheit ihrer kritischen Drucke die einfachere Gestalt $\frac{V}{V'} = \frac{v}{v'} = \frac{T}{T'}$ annimmt, in der That ziemlich gute Geltung hat, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht:

Verglichene Stoffe	$T:T$	$V:V'$	$v:v'$
$Cl:F$	1·1308	1·1244	1·140
$Br:F$	1·1974	1·1800	1·195
$J:F$	1·2884	1·2772	1·290
$Br:Cl$	1·0589	1·0494	1·046
$J:Cl$	1·1394	1·1359	1·130
$J:Br$	1·0760	1·0824	1·085
$H:F$	(0·9351)	0·9435	0·949

Mit *H*, *F*, *Cl* u. s. w. sind der Kürze wegen Benzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol u. s. w. bezeichnet. In letzter Reihe ist, da Benzol einen anderen kritischen Druck hat, als Fluorbenzol, in der zweiten Spalte statt $T:T'$ das Verhältnis $Tp':T'p$ gesetzt worden.

Es folgt, dass das Verhältnis der Dichte des gesättigten Dampfes zur theoretischen Dampfdichte bei korrespondierenden Drucken denselben Wert für alle untersuchten Stoffe haben muss. *W. O.*

---

122. Über einige Konstanten des Ammoniaks von H. von Strombeck (Journ. of the Franklin Inst. Chem. Sec. Dec. 1890 und Jan. 1891. 16 S.). Zum Zwecke genauerer Kenntnis der für den Betrieb der Ammoniak-Eismaschinen erforderlichen Daten hat der Verfasser die spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, seine Verdampfungs- und Absorptionswärme ermittelt.

In 8 Versuchen, bei denen Stahlcylinder mit flüssigem Ammoniak auf etwa 63° erwärmt waren und bis 30° abgekühlt wurden, ergab sich die spezifische Wärme im Mittel zu 1·229; sie ist also grösser als die des Wassers und jeder anderen bekannten Flüssigkeit. Die Verdampfungswärme beträgt 292·4 cal. pro Gewichtseinheit bei der mittleren Temperatur 17°. Die Absorptionswärme beträgt 491 cal., die Auflösungswärme des flüssigen Ammoniaks in Wasser daher rund 200 cal. Die Abhandlung enthält eine genaue Beschreibung der benutzten Apparate und Methoden. *W. O.*

---

123. Über das Verhalten dünner Niederschlagsmembranen gegen den elektrischen Strom von A. Oberbeck (Wied. Ann. 42, 193—208. 1891). Im Anschluss an die Versuche des Referenten hat der Verfasser die Erscheinungen der Polarisation und Stromschwächung beim Durchleiten konstanter Ströme durch Niederschlagsmembranen eingehender untersucht. Die Polarisation erreicht bei Kupfersalzen und Ferro-, resp. Ferricyankalium nahezu 1 *V*, mit Zinksalzen dagegen nur die Hälfte. Die Polarisation, sowie der Widerstand hat in derjenigen Grenzschicht ihren Sitz, zu welcher die Membranbildner durch den Strom geführt werden, also im Falle der Ferrocyankupfermembran in der zur Anode liegenden Membran.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete der Verfasser an Niederschlagsmembranen, die er als „durchlässige“ bezeichnet, wie Bleisulfat, Chlorsilber u. s. w. Bei Bleinitrat und Kupfersulfat bildet sich metallisches Blei und Wasserstoff entweicht. Silbernitrat gab mit Kupfer- und Zinkchlorid positive, im Sinne des primären Stromes liegende Polarisation.

Zum Schluss diskutiert der Verfasser die möglichen Erklärungen, ohne zu einem bestimmten Ergebnis zu kommen. Er hebt hervor, dass die Versuche keinen charakteristischen Unterschied zwischen „durchlässigen“ und „undurchlässigen“ Membranen zu erkennen geben, und hält es deshalb für notwendig, die vom Ref. gegebene Erklärung, die ausschliesslich auf der Undurchlässigkeit beruht, abzuändern. Indessen giebt die vom Ref. ausgesprochene Auffassung schon von den Erscheinungen Rechenschaft, wenn das Hindernis gegen den Durchgang der Jonen nur so gross ist, dass einige von ihnen abgeschieden werden; sie gilt somit auch für partiell durchlässige Membranen, nur wird, je durchlässiger die Membran ist, die Stromdichte entsprechend höhere Werte annehmen müssen, bevor die charakteristischen Erscheinungen eintreten. Hierzu sind die interessanten Versuche von F. Braun (**7**, 91) zu vergleichen. *W. O.*

---

124. Über eine Prioritätsreklamation zu gunsten des Herrn von Chancourtois bezüglich der Zahlenbeziehungen der Atomgewichte von Lecocq de Boisbaudran und A. de Lapparent (C. r. **112**, 77—81. 1891). Die Verf. haben eine Abhandlung des Genannten vom Jahre 1862 entdeckt, in welcher derselbe etwas wie eine erste Entdeckung des periodischen Gesetzes gegeben haben soll. Die Originalabhandlung ist seinerzeit vom Verfasser an seine Freunde ausgeteilt worden; den in den C. r. von jenem Jahre veröffentlichten Auszug finden die Verfasser selbst „ein wenig dunkel in seiner Kürze“ und erklären sich so, warum jene Ideen der Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt entgangen ist.

Die Verfasser richten die Prioritätsreklamation gegen Newlands. Sie vermeiden mit Recht sie gegen L. Meyer und Mendelejew zu richten. In der That kommt es nicht sowohl darauf an, wer etwas den fraglichen Ideen ähnliches früher angedeutet oder ausgesprochen hat, sondern wer dieselben mit Erfolg wissenschaftlich verwertet hat. Dies Verdienst kommt aber weder Newlands noch dem Verfasser der „vis tellurique“ zu. *W. O.*

---

125. Physikalische Eigenschaften und molekulare Konstitution der metallischen Elemente von P. Joubin (C. r. **112**, 93—96. 1891). Stellt man die Entfernung der Molekeln (die dritte Wurzel aus dem Molekularvolum mit dem spezifischen Widerstand zusammen, so ordnen sich die Metalle in zwei Gruppen; in der ersten nehmen beide Grössen gleichzeitig ab und zu, in der zweiten verlaufen sie entgegengesetzt. Zur ersten Gruppe gehören *Bi, Te, Se, Pl, Sb, Pb, As, Sn, Cd, Zn, Au, Cu*, zur zweiten *Co, Ni, Fe, Pb, Al, Ag, Na, Ka*. Die erste Gruppe enthält die diamagnetischen, die zweite die magnetischen Metalle. Auch das Silber fand der Verfasser magnetisch.

Schliesslich giebt der Verfasser einige Formelausdrücke zur Darstellung der Zahlenbeziehungen. *W. O.*

Osmotische Versuche an lebenden Bakterien.

Von

Dr. med. Alexander Wladimiroff.

In den Jahren 1888 und 1889 hat H. de Vries in dieser Zeitschrift eine Reihe von osmotischen Versuchen an lebenden Pflanzenzellen mitgeteilt. Dieselben fussten auf der Entdeckung Pringsheims[1]) und Nägelis[2]), dass das Protoplasma lebender Pflanzenzellen unter dem Einfluss wasserentziehender, aber das Leben der Zellen nicht zerstörender Lösungen sich auf ein geringeres Volumen zusammenzieht, wobei eine Loslösung des Protoplasten von der starren Zellmembran zustande kommt. Diesen Vorgang der Plasmolyse erkannte H. de Vries[3]) als abhängig von dem osmotischen Drucke des Zellsaftes und der die Zelle umspülenden Lösung. Hierauf gestützt arbeitete er seine „plasmolytische Methode" aus, welche es ihm ermöglichte, wichtige Aufschlüsse über den sogenannten Turgor der Pflanzenzelle zu erzielen.

Wie sich dem Botaniker durch die Kenntnis der osmotischen Vorgänge an der Pflanzenzelle bedeutsame biologische Einblicke eröffnen, so ist auch der Bakteriologe berechtigt, auf seinem Gebiete ein Gleiches zu erwarten, wenn es ihm gelingt, die Rolle, welche die Osmose in dem Leben der Mikroben spielt, in ihren Einzelheiten zu studieren. Diesem Zwecke zu dienen, habe ich im vorigen Jahre einige Untersuchungen unternommen[4]), deren Ergebnis im folgenden mitgeteilt werden soll.

Was de Vries mit Hilfe seiner plasmolytischen Methode beobachtet hat, steht im besten Einklange mit den Gesetzen der physika-

---

[1]) N. Pringsheim, Untersuchungen über den Bau und die Bildung der Pflanzenzelle. 1854.

[2]) C. Nägeli, Primordialschlauch und Diosmose (Endosmose und Exosmose) der Pflanzenzelle. In den Pflanzenphysiologischen Untersuchungen von C. Nägeli und C. Cramer. 1855, Heft 1.

[3]) H. de Vries, Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik. 14, 1884. — Vergl. ferner die Arbeiten desselben Autors: Osmotische Versuche mit lebenden Membranen. Diese Zeitschr. 2, 1888. Isotonische Koeffizienten einiger Salze. Ebenda. 3, 1889.

[4]) Soeben ausführlich mitgeteilt in der Zeitschrift für Hygiene 1891, S. 89.

lischen Chemie. Verglich er die Konzentration, in welcher irgend eine Lösung noch eben stark genug war, um bei einer Zelle die Plasmolyse einzuleiten, mit einer Kalisalpeterlösung, welche dieselbe Wirkung äusserte, so fand er immer ein konstantes Verhältnis zwischen diesen beiden Lösungen, gleichgültig, welche Zellart er zu dem Experiment wählen mochte. Dieses konstante Verhältnis bezeichnete er als den isotonischen Koeffizienten der betreffenden Lösung. Letzterer erwies sich im allgemeinen (die Erörterung der Ausnahmen würde mich zu weit führen) bei analog konstituierten Salzen als gleich. Wie Tammann[1]) gezeigt hat, besassen die von de Vries als isotonisch gefundenen Lösungen gleiche Dampfspannung und gleiche Gefrierpunkte. Die Plasmolyse der Pflanzenzelle beruht somit auf der Osmose; erstere kann als Massstab für die letztere dienen.

Wie steht es nun aber mit der Bakterienzelle? A priori ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein der Plasmolyse ähnlicher Vorgang auch an Bakterienzellen, welche in Lösungen gebracht werden, statt hat. Leider lässt sich aber die Existenz dieses Vorganges wegen der Kleinheit der Objekte nicht direkt unter dem Mikroskope feststellen.

Folgende Überlegung gab mir Mittel zur Ausführung derartiger Studien an die Hand: Die Untersuchung muss an lebenden Individuen geschehen. Sobald letztere in ein Medium versetzt werden, dessen Konzentration die des Zellsaftes übersteigt, so müssen die Bakterien, falls sie wirklich den Gesetzen der Osmose unterliegen, durch Wasserabgabe schrumpfen und in ihren vitalen Eigentümlichkeiten beeinträchtigt werden. Bei einer nicht geringen Anzahl von Mikroben ist die Eigenbewegung eine der auffälligsten Lebensäusserungen, somit als Massstab für die osmotischen Bestimmungen zu gebrauchen.

Wählt man die Eigenbewegung als Indikator, so darf man nicht übersehen, dass dieselbe nicht nur durch relativ hohe Konzentrationen, sondern auch durch relativ schwache Lösungen von Substanzen, welche auf die Bakterie als Gift wirken, gelähmt werden kann. In welcher Weise die physikalische Wirkung und die Giftwirkung auseinander zu halten sind, wird weiter unten gezeigt werden.

Was die Untersuchungsmethode anbetrifft, so bestand dieselbe in folgendem:

Die zu benutzenden Bakterien wurden flüssigen Reinkulturen ent-

---

[1]) G. Tammann, die Dampftensionen der Lösungen. Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg (7) **25**, Nr. 9. 1887. — Über Osmose durch Niederschlagsmembranen. Wiedemanns Ann. f. Physik u. Chemie **34**, 1888.

nommen, auf deren gleichmässige Darstellung ganz besondere Sorgfalt verwendet wurde.

Die chemischen Substanzen, deren Einfluss auf die Beweglichkeit der Bakterien zu untersuchen war, entstammten dem chemischen Kabinet der Dorpater Universität und enthielten nach den daselbst ausgeführten Analysen höchstens Spuren von Verunreinigungen, so dass aus letzteren bei den starken Verdünnungen, mit denen ich arbeitete, keine Fehlerquelle erwachsen konnte.

Die mikroskopische Beobachtung des Verhaltens der Bakterien in den Lösungen fand am sogenannten hängenden Tropfen[1]) statt, der aus einem Gemisch von Lösung und Bouillonkultur bestand. Um nun aber die Lösungen möglichst wenig in ihrer Konzentration zu alterieren, wurden dieselben in so grossen Tropfen auf die Deckgläschen gebracht, als es die Höhlung in den Objektträgern irgend gestattete, und darauf mit einer geraden Nadel, an der eine kaum wahrnehmbare Menge der Bouillonkultur haftete, geimpft[2]). Zur Betrachtung der auf diese Weise dargestellten Präparate benutzte ich eine 320-fache Vergrösserung (Zeiss, Obj. D. Ocul. 3) und begann die Betrachtung genau 2 Minuten nach der Infektion des Tropfens.

Schon in der Nährbouillon zeigen die verschiedenen beweglichen Bakterienarten bekanntlich gewisse Unterschiede in der Lokomotion. Ich erinnere nur an das gleichmässige, ruhige Schwimmen der Typhusbacillen, an das wackelnde Vorwärtsstreben des Bacillus subtilis, an das hastige Schwärmen der Kochschen Choleravibrionen. Aber auch die einzelnen Individuen derselben Art verhalten sich durchaus nicht alle gleich; im allgemeinen kann man sagen, dass die grösseren Individuen träger, die kleineren agiler sind, und ferner, dass auch der Ort, an dem sie sich befinden, nicht ohne Einfluss ist, da die am Rande (resp. an der Oberfläche) des Tropfens befindlichen Bakterien wenig Neigung zeigen, ihre bezüglich der Sauerstoffversorgung günstige Position aufzugeben. (Aus letzterem Umstande ergiebt sich die Notwendigkeit, bei Untersuchungen über die Beweglichkeit sowohl den Rand als auch die inneren und tieferen Partien des Tropfens zu durchmustern.)

Unter der Einwirkung von Lösungen verschiedener Konzentration

---

[1]) Der Tropfen hängt an der Unterseite des Deckgläschens in einen halbkugelförmigen Hohlschliff des Objektträgers hinein. Eine Fettschicht um den Rand der Höhlung schützt den Tropfen vor dem Verdunsten.

[2]) Der Lösungstropfen wog durchschnittlich 5 mg, die hinzugefügte Menge Kulturbouillon aber weniger als 0·03 mg (in jedem Falle weniger als 1 Prozent des hängenden Tropfens).

erleidet die charakteristische Eigenbewegung gewisse Veränderungen. Verfolgen wir letztere von den schwächeren Konzentrationen zu den stärkeren, so können wir konstatieren, dass zunächst, sobald sich eine Einwirkung der Lösung geltend macht, die im übrigen normal erscheinende Schwimmbewegung etwas langsamer ausgeführt wird. Hand in Hand mit dem Stärkerwerden der Konzentration nimmt die Verlangsamung zu, bis man das Bild erhält, als ob die Bakterien sich nur noch mühsam vorwärts arbeiten. Stellt hierbei die Lösung eine viscide Flüssigkeit dar (z. B. Zucker, Glycerin und dergleichen), so trägt die verlangsamte Bewegung von vornherein einen ganz eigenen schleichenden Charakter. Stets nimmt gleichzeitig die relative Zahl der Schwimmer ab, und es erscheinen von Stufe zu Stufe immer mehr Individuen, welche nur noch Vorstösse machen können, d. h. ihr Körper führt dieselben Bewegungen aus, wie beim unbehinderten Schwimmen, kommt dabei aber nur um wenige Körperlängen vorwärts, darauf folgt eine Pause, dann wieder ein ebenso erfolgloser Vorstoss nach derselben oder nach der entgegengesetzten Richtung und so fort. Einen weiteren Grad in der Schädigung der Eigenbewegung habe ich in meinen Protokollen als Schwimmversuche bezeichnet: auch hier macht das Individuum regelrechte Schwimmbewegungen, ist aber nicht mehr imstande, auch nur um die Länge seines Körpers vorwärts zu kommen. Schliesslich kann man noch vor dem völligen Erlöschen der Eigenbewegung ein eigentümliches, regelloses Hin- und Herwerfen des Körpers beobachten, welches ich der Kürze halber Fischwerfen nennen möchte, weil es lebhaft an das Gebahren eines Fisches auf dem Trocknen erinnert. Bei noch weiterer Steigerung der Konzentration findet man an den Bakterien nur noch die sogenannte oscillatorische Molekularbewegung, welche sich in nichts von der Bewegung der zufällig vorhandenen unbelebten Partikelchen im Präparate unterscheidet.

Treten wir jetzt an die Frage heran, welcher Grad der Bewegungsstörung als Massstab zu benutzen ist, um für alle zu untersuchenden Substanzen diejenigen Konzentrationen aufzufinden, welche auf eine gegebene Bakterienart den gleichen Effekt äussern. Das Natürlichste und Erwünschteste wäre, hierzu den geringsten Grad zu wählen, wo eben die Verlangsamung einhebt. Schlechterdings ist dies aber nicht möglich, da die normale Schwimmbewegung, wie aus dem oben Gesagten zu ersehen ist, ohne deutliche Grenze in die verlangsamte übergeht. Andererseits könnte die Wahl auf den Moment des Aufhörens jeglicher Eigenbewegung fallen, so dass wir immer die schwächsten Lösungen, bei denen ausschliesslich Molekularbewegung auftritt, miteinander zu

vergleichen hätten. Obwohl aus dieser Wahl keinerlei technische Schwierigkeiten erwachsen wären, so habe ich dieselbe dennoch verworfen, weil uns noch ein geringerer Grad der Beweglichkeitsschädigung übrig bleibt, der sich sehr scharf feststellen lässt, und zwar ist derselbe gekennzeichnet durch das völlige Verschwinden der Schwimmer.

In jedem einzelnen Falle habe ich nun zwei möglichst wenig von einander verschiedene Konzentrationen experimentell zu bestimmen gesucht, welche folgende Bedingungen erfüllten. In der der schwächeren Konzentration entsprechenden Lösung mussten Schwimmer, wenn auch noch so langsame und mühselige Schwimmer, zu finden sein, während in der Lösung von der stärkeren Konzentration nur noch Schwimmversuche und höchstens Vorstösse auftreten durften. Die Richtigkeit des Befundes wurde immer durch die Anfertigung mehrerer Präparate von jeder Konzentration kontrolliert. Für die weiteren Betrachtungen habe ich das arithmetische Mittel aus den beiden gefundenen Konzentrationen berechnet, und dieses Mittel bezeichne ich als Grenzlösung. Streng genommen, dürfte ich demnach nur von einer Grenzkonzentration reden; es sei mir indes gestattet, den üblichen Ausdruck „Grenzlösung" zu benutzen, obwohl ich de facto die Lösung niemals dargestellt habe.

Nach der angegebenen Methode wurde an mehreren Bakterienarten eine Anzahl von verschiedenen Salzen, Säuren, Laugen und organischen Substanzen untersucht. Hier teile ich nur die Resultate einer Gruppe von zehn Neutralsalzen mit.

Die 10 Salze sind:

KCl,	$NaCl$,	NH_4Cl,
KNO_3,	$NaNO_3$,	NH_4NO_3;
KBr,	$NaBr$;	
K_2SO_4,	Na_2SO_4.	

Folgende 6 Bakterienarten sind auf ihr Verhalten in den Lösungen der genannten Salze geprüft worden:

Bacterium Zopfii,
Bacillus cyanogenus,
„ Typhi abdominalis,
„ subtilis,
Spirillum rubrum,
Eine Darmbakterie.

Um den Leser nicht zu ermüden, seien hier aus den Versuchsprotokollen nur die wichtigsten Zahlen in Tabellenform wiedergegeben.

Bacterium Zopfii.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Salz	unbeweglich bei der Konzentration (in g-Molek. pro Liter)	beweglich bei der Konzentration (in g-Molek. pro Liter)	Unterschied d. Konzentr. 2 u. 3 in Prozent	Grenzlösungen in g-Mol. pro Liter	Grenzlösungen in g Salz pro Liter	Temperatur Grad R.
KCl	0·370	0·345	9·7	0·358	26·64	16·2
$NaCl$	0·323	0·308	4·7	0·316	18·45	16·2
NH_4Cl	0·321	0·302	5·9	0·312	16·66	15·0
KNO_3	0·323	0·313	3·1	0·318	32·11	17·4
$NaNO_3$	0·286	0·267	6·6	0·277	23·55	16·0
NH_4NO_3	0·227	0·217	4·3	0·222	17·76	15·8
KBr	0·208	0·200	4·0	0·204	24·24	16·2—16·4
$NaBr$	0·194	0·189	5·3	0·192	19·72	14·9—15·0
K_2SO_4	0·294	0·278	5·0	0·286	49·76	15·4—16·0
Na_2SO_4	0·286	0·274	3·1	0·280	39·77	16·0

Bacillus cyanogenus.

KCl	0·741	0·714	3·8	0·728	54·17	15·8—16·4
$NaCl$	0·667	0·645	3·3	0·656	38·31	16·0—16·2
NH_4Cl	0·644	0·603	6·4	0·624	33·32	14·8—15·0
KNO_3	0·645	0·625	3·1	0·635	64·13	16·0
$NaNO_3$	0·482	0·465	3·4	0·474	40·29	16·6
NH_4NO_3	0·521	0·502	3·7	0·512	40·97	15·8
KBr	0·645	0·606	6·0	0·626	74·39	16·4
$NaBr$	0·606	0·588	2·9	0·597	61·31	16·8
K_2SO_4	0·500	0·476	4·8	0·488	84·89	15·5—16·2
Na_2SO_4	0·482	0·465	3·4	0·474	67·32	16·2

Bacillus Typhi abdominalis.

KCl	0·741	0·714	3·8	0·728	54·17	18·0
$NaCl$	0·606	0·588	2·9	0·597	34·86	18·2
NH_4Cl	0·593	0·567	6·7	0·580	30·96	18·6
KNO_3	0·625	0·597	4·4	0·611	61·70	15·9
$NaNO_3$	0·476	0·460	3·3	0·468	39·77	15·6—15·9
NH_4NO_3	0·517	0·502	2·9	0·510	40·81	17·5—18·6
KBr	0·500	0·482	3·6	0·491	58·34	15·8
$NaBr$	0·465	0·455	2·1	0·460	47·24	15·6
K_2SO_4	0·500	0·455	9·0	0·478	83·16	15·4
Na_2SO_4	0·488	0·476	2·4	0·482	68·60	15·8—15·9

Bacillus subtilis.

KCl	0·667	0·635	4·8	0·651	48·33	18·0
$NaCl$	0·455	0·444	2·4	0·450	26·28	18·0
NH_4Cl	0·428	0·415	3·0	0·422	22·53	17·6
KNO_3	0·625	0·606	3·0	0·616	62·22	17·6
$NaNO_3$	0·513	0·500	2·5	0·507	43·09	18·0
NH_4NO_3	0·348	0·332	4·6	0·340	27·20	17·4—17·6
KBr	0·455	0·444	2·4	0·450	53·47	16·8
$NaBr$	0·426	0·417	2·1	0·422	43·33	17·0
K_2SO_4	0·303	0·286	5·7	0·295	51·33	16·8
Na_2SO_4	0·286	0·267	6·6	0·277	39·33	16·8

Spirillum rubrum.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Salz	unbeweglich bei der Konzentration (in g-Molek. pro Liter)	beweglich	Unterschied d. Konzentr. 2 u. 3 in Prozent	Grenzlösungen in g-Mol. pro Liter	in g Salz pro Liter	Temperatur Grad R.
KCl	0·769	0·741	3·6	0·755	56·16	16·4—16·8
$NaCl$	0·645	0·625	3·1	0·635	37·09	16·8
NH_4Cl	0·567	0·537	5·3	0·552	29·47	15·8—16·4
KNO_3	0·690	0·645	6·5	0·668	67·47	16·4
$NaNO_3$	0·606	0·588	2·9	0·597	50·75	17·0—17·4
NH_4NO_3	0·521	0·502	3·7	0·512	40·97	16·4
KBr	0·548	0·526	4·0	0·537	63·81	15·9
$NaBr$	0·526	0·500	4·9	0·513	52·67	16·8
K_2SO_4	0·455	0·417	8·3	0·436	75·86	15·0—15·2
Na_2SO_4	0·444	0·426	4·1	0·435	61·77	15·2
Darmbakterie.						
KCl	0·747	0·693	7·2	0·720	53·57	—
$NaCl$	0·655	0·614	6·2	0·635	37·09	—
NH_4Cl	0·439	0·420	4·3	0·430	22·96	15·6—16·3
KNO_3	0·740	0·688	7·0	0·714	72·11	—
$NaNO_3$	0·647	0·606	6·3	0·627	53·30	—
NH_4NO_3	0·398	0·390	2·0	0·394	31·52	16·8
KBr	0·505	0·480	4·0	0·493	58·57	—
$NaBr$	0·570	0·539	5·4	0·554	56·89	—
NH_4Br	0·435	0·426	2·1	0·430	42·15	15·0—16·0
K_2SO_4	0·333	0·323	3·0	0·328	57·07	16·0—16·2
Na_2SO_4	0·308	0·303	1·6	0·306	43·45	14·5—15·8

Bei der Betrachtung des soeben in Tabellenform mitgeteilten Auszuges aus dem Arbeitsprotokoll kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Grenzlösungen mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden können. Der Unterschied zwischen den beiden der Grenze zunächst gelegenen Konzentrationen, welche in der 2. und 3. Kolonne verzeichnet sind, beträgt, wie aus der 4. Kolonne hervorgeht, im Durchschnitt nur 3 bis 5 Prozent (die höchste Differenz ist 10 Prozent). Ferner ersieht man aus der 7. Kolonne, dass die Temperatur des Arbeitsraumes während der Untersuchung jeder einzelnen Bakterienart nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen war, da deren grösste (bei B. Typhi) 3·2° R. ausmacht. Schliesslich sind die beiden auf die Grenzlösung bezüglichen Kolonnen (5 und 6) zunächst insofern interessant, als man an ihnen erkennt, wie die übliche Konzentrationsangabe in Gramm Substanz pro Liter Lösung Werte ergiebt, welche voneinander sehr erheblich abweichen, während bei der Angabe in Gramm-Molekülen pro Liter Lösung eine viel bessere Übereinstimmung der Werte schon auf den ersten Blick nicht zu verkennen ist. Gerade diese letzteren Werte sind es,

welche ich meinen ferneren Betrachtungen zu Grunde zu legen habe. Die folgende Tabelle giebt dieselben noch einmal für alle 6 Bakterienarten zusammengestellt wieder.

Tabelle A.

Die Grenzlösungen geordnet nach Salzen und Bakterien.

Salz	Bakterium Zopfii	Bacillus cyanogenus	Bacillus Typhi	Bacillus subtilis	Spirillum rubrum	Darmbakterie
KCl	0·358	0·728	0·728	0·651	0·755	0·720
$NaCl$	0·316	0·656	0·597	0·450	0·635	0·635
NH_4Cl	0·312	0·624	0·580	0·422	0·552	0·430
KNO_3	0·318	0·635	0·611	0·616	0·668	0·714
$NaNO_3$	0·277	0·474	0·468	0·507	0·597	0·627
NH_4NO_3	0·222	0·512	0·510	0·340	0·512	0·394
KBr	0·204	0·626	0·491	0·450	0·537	0·493
$NaBr$	0·192	0·597	0·460	0·422	0·513	0·554
K_2SO_4	0·286	0·488	0·478	0·295	0·436	0·328
Na_2SO_4	0·280	0·474	0·482	0·277	0·435	0·306

Schon bei flüchtiger Betrachtung der Tabelle A fällt eine gewisse Übereinstimmung der Werte innerhalb der Horizontalreihen auf, jedoch mit konstanter Ausnahme der Werte für Bacterium Zopfii. Wir werden auf diese Verhältnisse später näher eingehen, und wollen uns zunächst zur Diskussion der Vertikalreihen wenden. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Werte innerhalb der einzelnen Kolonnen nicht gleich sind und zum Teil sogar um mehr als das Doppelte differieren; aber man kann in diesen Differenzen eine gewisse Gesetzmässigkeit erkennen, wenn man die Konzentrationen der Salzlösungen, je nach den die Salze konstituierenden Jonen für jede Kolonne gesondert, in kleinen Tabellen anordnet.

Tabelle B.

Die Grenzlösungen (deren Werte abgekürzt und mit 100 multipliziert) für jede Bakterienart gesondert, angeordnet nach den die gelösten Salze konstituierenden Jonen.

		Cl	NO_3	Br	SO_4
Bacterium Zopfii	K	36	32	20	29
	Na	32	28	19	28
	NH_4	31	22	—	—
Bacillus cyanogenus . . .	K	73	64	63	49
	Na	66	47	60	47
	NH_4	62	51	—	—
Bacillus Typhi abdominalis	K	73	61	49	48
	Na	60	47	46	48
	NH_4	58	51	—	—
Bacillus subtilis	K	65	62	45	30
	Na	45	51	42	28
	NH_4	42	34	—	—

		Cl	NO_3	Br	SO_4
Spirillum rubrum . . .	*K*	76	67	54	44
	Na	64	60	51	44
	NH_4	55	51	—	—
Darmbakterie	*K*	72	71	49	33
	Na	64	63	55	31
	NH_4	43	39	43	—

In diesen Tabellen zeigt es sich, dass im allgemeinen die Chloride von den Bakterien in stärkeren Konzentrationen ohne Schädigung der Eigenbewegung vertragen werden als die Nitrate; diese wiederum in stärkeren Konzentrationen als die Sulfate und Bromide. Für die beiden letzteren lässt sich zunächst keine Regel aufstellen, denn für Bacterium Zopfii scheinen die Sulfate die indifferenteren zu sein, für die übrigen Bakterien aber die Bromide.

Was die Rolle der Basen betrifft, so weisen mit einer einzigen Ausnahme (*KBr* bei den Darmbakterien) die Kalisalze die höchsten Konzentrationen auf. Dann folgen die Natronsalze und darauf die Ammoniaksalze, indes ist auch hier wieder eine Unregelmässigkeit zu verzeichnen ($NaNO_3$ bei B. cyanogenus und B. Typhi). Sieht man von diesen unbedeutenden Ausnahmen ab, so ist die Gesetzmässigkeit, welche ich durch die Gruppierung der Tabelle B andeuten wollte, nicht zu verkennen.

Vorab muss ich mich damit begnügen, auf diese Erscheinungen hingewiesen zu haben, und kann eine Erklärung derselben erst am Schlusse dieses Abschnittes geben.

Kehren wir nun zu der Tabelle A zurück und betrachten wir wieder die Horizontalreihen.

Wenn meine Voraussetzung richtig ist, dass die von mir gefundenen Grenzlösungen dem Zellsaft der Bakterien isotonisch sind, so muss sich nachweisen lassen, dass ein konstantes Verhältnis besteht zwischen den Grenzlösungswerten aller Salze bei der einen Bakterienart und den entsprechenden Werten derselben Salze bei einer anderen Bakterienart. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die für Bakterium Zopfii gefundenen Werte, welche, wie oben bemerkt, sich durch ihre Kleinheit auszeichnen, mit denen der übrigen Bakterienarten verglichen, indem ich die einem jeden Salze entsprechenden Zahlen der Tabelle A durch die unter Bakterium Zopfii bei demselben Salze verzeichnete Zahl dividierte. In folgender Tabelle sind die Quotienten übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle C.

	KCl	$NaCl$	NH_4Cl	KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	KBr	$NaBr$	K_2SO_4	Na_2SO_4
Bacillus cyanogenus . .	2·0	2·1	2·0	2·0	1·7	2·3	3·2	3·2	1·7	1·7
Bacillus Typhi abdominalis	2·0	1·9	1·9	1·9	1·7	2·3	2·5	2·4	1·7	1·7
Bacillus subtilis	1·8	1·4	1·4	1·9	1·8	1·6	2·3	2·2	1·0	1·0
Spirillum rubrum	2·1	2·0	1·8	2·1	2·1	2·3	2·7	2·7	1·5	1·6
Darmbakterie	2·0	2·0	1·4	2·2	2·3	1·8	2·5	2·9	1·1	1·1

Ein Blick auf die Tabelle C lehrt, dass wir es hier mit drei Gruppen zu thun haben. Die erste umfasst die Chloride und Nitrate; hier ist der Quotient 2. Die zweite enthält die Bromide mit höheren, die dritte die Sulfate mit niedrigeren Quotienten als 2. Innerhalb jeder Gruppe weisen die Werte der einzelnen Horizontalreihen fast ausnahmslos eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Es ist nunmehr meine Aufgabe, eingehend zu erörtern, wie die in den Tabellen A, B und C vorgeführten Werte resp. Beziehungen zu erklären sind, insbesondere ob dieselben für oder wider die Annahme sprechen, dass das Protoplasma der Bakterienzellen die Eigenschaft der Semipermeabilität besitzt, und dass somit die von mir beobachteten Erscheinungen der Bewegungshemmung beweglicher Bakterien auf osmotische Vorgänge zurückgeführt werden muss.

Bekannt ist die Thatsache, dass verdünnte Lösungen analog konstituierter Salze, d. h. solcher Salze, welche dieselbe Anzahl von Jonen im Molekül enthalten, bei gleicher Molekularkonzentration auch die gleiche Dampfspannung haben, mithin auch den gleichen osmotischen Druck besitzen. Wenn wir nun sehen, dass eine Bakterienart, nacheinander in sehr verdünnte Lösungen verschiedener analog konstituierter Salze gebracht, ihre Eigenbewegung stets dann einbüsst, sobald immer wieder dieselbe Konzentrationsgrenze überschritten wird, so sind wir berechtigt, die Hemmung der Bewegung als Effekt der Osmose anzusehen. Ob dieser Effekt darin besteht, dass der Zellsaft der Bakterie, wie es de Vries an der Pflanzenzelle direkt beobachtet hat, Wasser an die umgebende Salzlösung abgeben muss, und dabei sich dermassen kontrahiert, dass die Bakterie ausser stand gesetzt wird, ihre normalen Bewegungen auszuführen — diese Frage lässt sich wegen der Kleinheit der Untersuchungsobjekte experimentell kaum entscheiden. Mir ist aber keine andere Deutung der Lähmungserscheinung unter den soeben ausgeführten Bedingungen bekannt, denn dass eine sogenannte Giftwirkung bei einer ganzen Reihe von Salzen stets nur bei derselben

Konzentration eintritt, ist mehr als unwahrscheinlich, und es lässt sich diese Annahme, wie ich weiter unten zeigen werde, auch direkt widerlegen. Eine Beobachtung, welche Trenkmann[1]) mitteilt, scheint mir überdies zu beweisen, dass in der That die Plasmolyse ebenso bei der Bakterienzelle wie bei der Pflanzenzelle existiert. Die Beobachtung bestand darin, dass beim Färben einer sehr grossen Bakterie, des Spirillum Undula, also bei dessen Behandlung mit viel konzentrierteren Lösungen, als ich angewandt habe, öfter folgendes Bild erhalten wurde: „Der Bakterieninhalt hatte sich an der Spitze von der Membran ungefähr um $^1/_2$ mikr. weit zurückgezogen, die Membran war sehr deutlich sichtbar, der Raum zwischen dem stark gefärbten Inhalt und der Membran völlig ungefärbt.“ Zwischen diesem Bilde und demjenigen, welches die Botaniker bei der Plasmolyse der Pflanzenzellen gesehen haben, lässt sich kein Unterschied entdecken.

Eine Giftwirkung dürfen wir nur in den Fällen annehmen, wenn ein Salz bereits in viel verdünnterer Lösung die Eigenbewegung aufhebt, als die ihm analog konstituierten Salze. Derartige Abweichungen finden sich auch in der That in meinen Tabellen. Andererseits fehlt es darin aber auch nicht an Beobachtungen, dass ein Salz erst in viel konzentrierterer Lösung als die ihm analogen Salze seinen Einfluss auf die Beweglichkeit erkennen lässt. Zur Erklärung der letzteren Erscheinung können wir eine Beobachtung Tammanns[2]) an künstlichen semipermeablen Membranen heranziehen, welche darin besteht, dass, wenn der gelöste Stoff die Membran durchdringt, häufig eine Umkehr des osmotischen Stromes stattfinden kann. Durch Diffusion des Gelösten in die Zelle steigt die Konzentration und der osmotische Druck des Zellinhaltes, und es kann vorkommen, dass der anfangs aus der Zelle tretende Strom seine Richtung ändert und in die Zelle tritt. Die im ersten Moment auftretende Plasmolyse wird in diesem Falle bald wieder vernichtet, und die Bakterien können, wenn der gelöste Stoff nicht giftig wirkt, in einer Lösung von anormal hoher Konzentration ihre Bewegungen ausführen.

Finden wir also bei einem der Salze meiner Tabellen eine auffallend hohe Konzentration der Grenzlösung verzeichnet, so müssen wir annehmen, dass ein Teil des Salzes in das Bakterienprotoplasma eingedrungen ist und auf diese Weise den Wasserverlust desselben, seine Plasmolyse, und somit auch die Bewegungshemmung hintangehalten hat.

---

[1]) Trenkmann, Die Färbung der Geisseln von Spirillen und Bacillen. I. Mitt. Zentralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde **8**, 389. 1890.

[2]) Tammann, a. a. O. Ann. d. Physik u. Chemie. **34**, 309. 1888

Bevor ich fortfahre, möchte ich das Gesagte durch ein Beispiel aus meinen Beobachtungen illustrieren. Für Spirillum rubrum waren folgende Grenzlösungen gefunden worden:

	KCl	$NaCl$	NH_4Cl	KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	KBr	$NaBr$	K_2SO_4	Na_2SO_4
Aus Tabelle A	0·755*	0·635	0·522	0·668*	0·597	0·512	0·537	0·513	0·436	0·435
„ „ B	76*	64	52	67*	60	51	54	51	44	44

Von den Sulfaten wollen wir zunächst absehen, da sie sich durch ihre drei Jonen wesentlich von den übrigen Salzen unterscheiden. Die Lösungen der letzteren nun entsprechen den oben ausgesprochenen Bedingungen, d. h. sie besitzen sehr geringe Konzentrationen, welche nur um ein geringes voneinander abweichen, besonders wenn man die beiden mit einem Stern versehenen Lösungen (KCl und KNO_3) ausscheidet.

Wir werden uns im weiteren davon überzeugen, dass bei so geringen Konzentrationsunterschieden die Dampftensionen in der That fast gleich sind, ihre Unterschiede jedenfalls innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die Werte für KCl und KNO_3 sind im Vergleich mit den übrigen zu hoch, was mit der Tammannschen Beobachtung im Einklange steht. Was nun die beiden Sulfate anbetrifft, so zeigen auch diese untereinander fast völlige Übereinstimmung in der Konzentration. Es fragt sich nur, ob die Dampftension derselben sich deckt mit derjenigen der übrigen Salze (exklusive KCl und KNO_3). Wenn dies der Fall ist, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die gefundenen Grenzlösungen (mit wenigen Ausnahmen) dem Zellsafte der Bakterien in der That isotonisch sind.

Wir werden sofort sehen, in welcher Weise sich diese Frage entscheiden lässt.

Es sind in der Litteratur einige Angaben über die Dampftensionen so verdünnter Lösungen, wie meiner Grenzkonzentrationen, vorhanden. Diese finden sich in einer Arbeit von Tammann[1]), in welcher die Tensionserniedrigungen einer grossen Anzahl von Lösungen bei 100° C. gemessen sind. Wir können diese Werte als Massstab für die Dampfspannungen selbst benutzen; denn wenn die Erniedrigungen gleich sind, so sind auch die Tensionen gleich. Dass die Messungen bei 100°

[1]) A. a. O. Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg etc.

ausgeführt worden sind, ist in unserem Falle aus folgendem Grunde ohne Belang: wenn T die Tension des reinen Wassers, T_1 die der Salzlösung ausdrückt, so bezeichnet $T - T_1$ die Tensionserniedrigung; das Verhältnis dieser letzteren zur Tension des reinen Wassers, $\frac{T - T_1}{T}$, ist bei verdünnten Lösungen ein konstantes, also unabhängig von der Temperatur. Um meine Lösungen mit den von Tammann benutzten vergleichen zu können, musste ich eine Umrechnung meiner Werte vornehmen, da Tammann ein Gramm-Molekül Salz in einem Liter Wasser gelöst hat, während ich von Lösungen ausging, welche in einem Liter Lösung ein Gramm-Molekül Salz enthielten.

Die Umrechnung wurde ausgeführt nach der Formel $\frac{n \,.\, 1000}{s \,.\, 1000 - nM}$,
wobei n = Anzahl der Gramm-Moleküle in Liter Lösung,
M = Molekulargewicht des Salzes,
s = das spezifische Gewicht der umzurechnenden Lösung.

Für die umgerechneten Werte der Grenzlösungen habe ich die Tensionserniedrigungen aus den Tammannschen Kurven, nach Ausführung derselben in vergrössertem Massstabe, graphisch interpoliert. Leider umfassten die Kurven nicht alle in den Grenzlösungen vertretenen Verdünnungen, so dass ich nur für einen Teil der Werte die entsprechenden Tensionserniedrigungen mitteilen kann.

Betrachten wir nun die für die einzelnen Bakterienarten gefundenen Werte.

	KCl	KBr	$NaBr$	KNO_3	K_2SO_4	Na_2SO_4
Spirillum rubrum	18·2	12·1	13·3	14·3	12·1	11·0
Bacillus cyanogenus	17·5	14·6	15·1	13·3	13·4	12·1
Bacillus Typhi	17·5			12·7	13·1	12·3

Bei Spirillum rubrum findet sich eine genügende Übereinstimmung der Tensionserniedrigung für KBr, $NaBr$[1]), K_2SO_4 und Na_2SO_4, woraus hervorgeht, dass die Dampfspannung der Grenzlösungen von Salzen mit zwei Jonen im Molekül und diejenigen von Salzen mit drei Jonen gleich sind, wenn die Salze weder in das Protoplasma der betreffenden Bakterienart hineindiffundieren, noch auf dasselbe giftig wirken. Ferner bestätigt es sich auch hier wieder, dass KCl und KNO_3 die Fähigkeit besitzen,

[1]) Die Grenzlösungen von KBr und $NaBr$ waren aber nach Tabelle A sehr nahe denen von $NaCl$, NH_4Cl, $NaNO_2$, NH_4NO_3, für welche die Tensionserniedrigungen nicht gefunden werden konnten.

in das Protoplasma des Spir. rubr. einzudringen, denn die Tensionserniedrigung ihrer Grenzlösungen ist grösser, als die der übrigen Salze. Freilich scheint diese Fähigkeit für KNO_3 nach diesen Werten geringer zu sein, als es nach Tabelle A den Anschein hatte; jedoch muss man berücksichtigen, dass dem KNO_3 etwas kleinere Erniedrigungen zukommen, als den übrigen Salzen dieser Gruppe (vergleiche Tammanns Kurven).

Der B. cyanogenus erweist sich, nach den gefundenen Werten beurteilt, für KNO_3, K_2SO_4 und Na_2SO_4 impermeabel, für KBr und $NaBr$ in geringem Grade, für KCl in hohem Grade permeabel.

Ebenso liegen die Verhältnisse beim Typhusbacillus, abgesehen von KBr und $NaBr$, für deren Lösungen die entsprechenden Werte nicht zu finden waren.

Auf einem kleinen Umwege ist es möglich, noch einige andere der gefundenen Grenzlösungen auf die Übereinstimmung ihrer Dampfspannungen zu prüfen. Letztere müssen nämlich bei denjenigen Lösungen gleich sein, deren Gefrierpunkte einander gleich sind. S. Arrhenius[1]) hat nun für zwei der von mir benutzten Salze, $NaCl$ und K_2SO_4, den Gefrierpunkt so verdünnter Lösungen bestimmt, wie es die Grenzlösungen dieser Salze bei Bact. Zopfii und B. subtilis sind[2]). Bei der ersteren Bakterie liegt der Gefrierpunkt der Grenzlösung von $NaCl$ bei $-1{\cdot}11^0$, von K_2SO_4 bei $-1{\cdot}16^0$. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig. Bei B. subtilis sind die entsprechenden Werte für $NaCl$ $-1{\cdot}58^0$, für K_2SO_4 $-1{\cdot}30^0$. Dieser Mangel an Übereinstimmung war zu erwarten, denn wie ein Blick auf die Tabelle A lehrt, sind die Werte für die beiden Sulfate bei B. subtilis exzessiv klein. Offenbar verhalten sich die Sulfate dem Protoplasma dieser Mikrobe gegenüber wie Gifte.

Um einen Überblick über die Beziehungen zwischen dem Zellsaft der untersuchten Bakterienarten und den Grenzlösungen zu gewinnen, habe ich in die Tabelle A an Stelle der Zahlen die Zeichen perm., imperm. und gift. eingefügt, je nachdem ich auf Grund der soeben abgeschlossenen Betrachtungen mich veranlasst sah, Permeabilität resp. Impermeabilität des Protoplasmas für das gelöste Salz oder Giftwirkung der Lösung auf das Protoplasma anzunehmen.

---

[1]) Svante Arrhenius, Über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. Diese Zeitschr. 2, 496. 1888.

[2]) Die Interpolation wurde in derselben Weise wie bei den Tensionserniedrigungen ausgeführt.

Tabelle D.

Salz	Bacterium Zopfii	Bacillus cyanogenus	Bacillus Typhi	Bacillus subtilis	Spirillum rubrum	Darmbakterie
KCl	perm.	perm.	perm.	perm.	perm.	perm.
NaCl	imperm.	imperm.	imperm.	imperm.	imperm.	—
NH_4Cl	„	„	„	„	„	—
KNO_3	„	„	„	perm.	perm.	perm.
$NaNO_3$	—	gift.	gift.?	perm.?	imperm.	—
NH_4NO_3	gift.	„	—	gift.	„	—
KBr	„	imperm.	gift.	imperm.	„	—
NaBr	„	„	„	„	„	—
K_2SO_4	imperm.	„	imperm.	gift.	„	—
Na_2SO_4	„	„	„	„	„	—

Die Lücken der Tabelle zeigen, dass mein Material es mir nicht immer ermöglicht hat, zu einem Urteil über die in Frage stehenden Beziehungen zu gelangen. Bei der Darmbakterie z. B. liegen drei Gruppen von Grenzlösungen vor, von denen jedenfalls nur eine dem Zellsaft isotonisch sein kann; es fehlt jedoch an jeglichem Anhaltspunkt zur Entscheidung der Frage, welcher von den dreien diese Eigenschaft beizumessen ist. Aber auch bezüglich der übrigen Angaben der Tabelle D bin ich keineswegs der Ansicht, dass sie unanfechtbar sind.

Am Schlusse meiner Mitteilung angelangt, sei es mir gestattet, deren Hauptergebnis noch einmal kurz zusammenzufassen.

Bei Mikroben, welche eine ausgesprochene Lokomotion besitzen, hat sich letztere als brauchbarer Indikator zu osmotischen Studien erwiesen.

Was sich zunächst nach der von mir versuchten Methode feststellen lässt, ist folgendes:

Einige Neutralsalze lähmen die Eigenbewegung gewisser Bakterien bereits in zu verdünnten Lösungen, als dass die Lähmung auf Wasserentziehung zurückgeführt werden könnte; hier muss eine Giftwirkung angenommen werden. Andere Neutralsalze besitzen offenbar von vornherein die Fähigkeit, in das Protoplasma gewisser Bakterien einzudringen. Aber die Mehrzahl der untersuchten Beziehungen zwischen den Salzen und den Bakterien steht mit den Gesetzen der Osmose im Einklange.

Bevor ich die Feder aus der Hand lege, möchte ich auch an dieser Stelle meinem Freunde Gustav Tammann den wärmsten Dank aussprechen für das rege Interesse, welches er der Entstehung vorliegender Arbeit entgegengebracht hat.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik.[1])

Von

Wilhelm Meyerhoffer.

(Mit 5 Textfiguren.)

Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen ist die Zerlegbarkeit einer jeden Energieform in zwei Faktoren. Es soll dargelegt werden, dass der eine dieser Faktoren wiederholt Gegenstand wichtiger Erkenntnisse war, welche um ihn gruppiert einen überraschenden Zusammenhang gewinnen. Der Zweck dieser Arbeit ist wesentlich Sichtung und Verknüpfung einer Anzahl von Gesetzen aus der Chemie und der Physik mit Hilfe des Inhaltsbegriffes.

An der Hand desselben wollen wir in den betreffenden Kapiteln folgende Sätze zu begründen versuchen:

1) Fast alle stöchiometrischen Gesetze sind Spezialfälle eines und desselben Satzes.

2) Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen (inkl. Atomgewichtsbestimmungen) beruhen auf einem Prinzip.

3) Der Wärme kommt die ihr seit Clausius eingeräumte Ausnahmestellung nicht zu. Jede Energieform besitzt ihre eigene Entropie. Was wir gewöhnlich als „zweiten Hauptsatz“ bezeichnen, ist nur eine andere Fassung des ersten Hauptsatzes.

4) Ferner wird eine einfache Herleitung der Sätze von Helmholtz und Duhem über freie Energie resp. thermodynamisches Potential versucht.

5) Nach Hervorhebung des eigentlichen Fehlers bei Carnot glaubt der Verfasser, dass man ohne Gefahr zu den geklärten Carnotschen Anschauungen zurückkehren kann.

---

[1]) Der Verfasser wünscht dankend der Förderung zu erwähnen, welche ihm aus den Diskussionen über die hier beregten Fragen mit Herrn Prof. van't Hoff und Herrn Prof van der Waals erwachsen ist.

I. Der Inhalt in der Stöchiometrie.

Wie bekannt, lässt sich eine Energieform in zwei Faktoren zerlegen. Folgende Tabelle enthält einige derselben nebst ihren Faktoren.

Lebendige Kraft	= Masse $\times$ halbes Quadrat d. Geschwind.
Energie der Gase	= Volum $\times$ Druck
Oberflächenenergie d. Flüssigkeiten	= Oberfläche $\times$ Oberflächenspannung.
Elektrische Energie	= Elektrische Menge $\times$ Potential.
Wärme	$= \frac{Q}{T} \times$ Temperatur.

Für die letzte Kolumne schlage ich den der Elektrizitätslehre entlehnten Namen „Potential“ vor, während für die zweite das Wort „Inhalt“ gewählt wurde. Es ist somit laut Definition: Energie = Inhalt $\times$ Potential.

Unter *Energieinhalt* verstehen wir demnach keine *Energiegrösse*, sondern *Energie dividiert durch ihr Potential*. Speziell ist unter Wärmeinhalt (entgegen bisherigem Sprachgebrauch) eine Wärmemenge dividiert durch eine Temperatur zu denken.

Zum Zwecke einheitlicher Darstellung wollen wir nun noch einige gebräuchliche Begriffe durch unsere Nomenklatur ausdrücken.

Eine *Arbeit* oder *Energieleistung* ist das Produkt eines Inhalts in einer Potentialdifferenz. Anstatt der schwerfälligen Wendung: der Inhalt steigt um eine Potentialdifferenz, wollen wir kurzweg von einem Steigen oder Fallen des Potentials oder allgemein von einer Potentialänderung sprechen. Eine solche repräsentiert daher immer ein gewisses Energiequantum.

Nun verlangt der Satz von der Erhaltung der Energie, der die Grundlage auch unserer Betrachtungen bildet, dass jedem Vorgang in der Natur ein anderer, *korrelativer*, entspreche. Mit anderen Worten, so oft ein Potential steigt, muss ein anderes fallen und umgekehrt, und zwar müssen die beiden Energiequanta gleich, ihre algebraische Summe daher gleich Null sein.

Die Bedeutung der Potentiale liegt darin, dass alle Vorgänge in der Natur aus Potentialdifferenzen entspringen. Herrschte überall gleiche Temperatur, so wären keine thermischen Vorgänge möglich, bestünde überall gleiches elektrisches Potential, so wären keine elektrischen Ströme vorhanden. Das Potential entscheidet über das Gleichgewicht, indem jedes System in Ruhe ist, wenn das Potential an allen Punkten des Systems das gleiche ist. In zweiter Linie liegt die Wichtigkeit der Potentiale in physiologischer Beziehung darin, dass sie unsern Nerven die Kenntnis der Aussenwelt vermitteln. Wir empfinden

und messen Potentiale und Potentialdifferenzen, nicht etwa Energiemengen. Bekanntlich reagieren wir viel stärker auf hohe Potentiale (hochgespannte Ströme, hohe Temperaturen), als auf gleich grosse Energiemengen von niedrigerem Potential. Ist diese Bedeutung der Potentiale schon des öfteren ausgesprochen worden, so ist dem zweiten Energiefaktor, wie es scheint, bisher noch keine genügende Würdigung widerfahren. Und doch sind über ihn eine Menge Gesetze im Umlauf, welche man in folgenden Satz zusammenfassen kann:

„Jedem kleinsten Teilchen der Materie kommt derselbe Energieinhalt zu.“

Aus den folgenden Erörterungen und Beweisen wird sich ergeben, dass fast alle bekannten stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten Spezialfälle dieses Satzes sind, den man daher mit einigem Recht als den Grundsatz der Stöchiometrie bezeichnen kann.

A. Gase.

1) Die Gaskonstante und das Gesetz von Avogadro.

In der gewöhnlichen Gasgleichung

$$pv = RT$$

ist R bekanntlich für molekulare Mengen aller vollkommenen Gase eine gleiche Grösse, nämlich 2 Kal. Danach sollte es scheinen, als hätte R die Dimension einer Energie. Aus obiger Gleichung, in der pv eine Energiegrösse darstellt, geht klar hervor, dass R die Dimension $\left[\frac{Q}{T}\right]$ hat, wenn $[Q]$ eine Wärmemenge ist. Dieser Umstand darf nicht befremden, denn unser Masssystem kennt keine spezielle Dimension für die Temperatur. R ist also von der Dimension eines Wärmeinhalts. Schreiben wir nun

$$R = \frac{pv}{T},$$

so besagt die Gleichung, dass der Wärmeinhalt ungeändert bleibt, so lange nur der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ derselbe ist. $\frac{pv}{T}$ ist aber unveränderlich, so lange die Masse eines Gases dieselbe ist. Denn T ist bei konstantem v proportional p, bei konstantem p dagegen proportional v. Bei konstantem T endlich ist pv selbst konstant, mithin kann der Wert $\frac{pv}{T}$ nicht durch Variation einer der Veränderlichen geändert werden, es muss vielmehr Gas ein- oder austreten, damit R variiere. Somit ist der Wärmeinhalt unabhängig von Temperatur, Druck und Volum, und

nur abhängig von der Masse, von der Materie. Die Masse ist demnach das einzige Mass für den Wärmeinhalt.

Vergleichen wir

$$R = \frac{pv}{T}$$

bei verschiedenen Gasen. Erteilen wir denselben gleichen Druck und gleiche Temperatur, so wird ihr Wärmeinhalt dann gleich sein, wenn v das Volumen der Gase ist. Dies ist nach dem Avogadroschen Gesetze dann der Fall, wenn beide Volumina eine gleiche Menge Moleküle enthalten. Also kommt gleich vielen Molekeln derselbe Wärmeinhalt zu, oder kürzer, jede Molekel hat den gleichen Wärmeinhalt.

Wir wollen noch auf einem zweiten Wege den Nachweis führen, dass der Wärmeinhalt von der Temperatur unabhängig ist. Wir betrachten ein ideales einatomiges Gas, dessen gesamte Energie Q in der lebendigen Kraft fortschreitender Bewegung besteht. Sei m die Masse einer Molekel, n ihre Anzahl, c deren mittlere Geschwindigkeit, so ist

$$Q = nm\frac{c^2}{2}.$$

Ändert sich c, so ändert sich auch Q, und zwar proportional c^2. Nun ist auch die absolute Temperatur proportional $m\frac{c^2}{2}$, also ist $\frac{Q}{T} = n$, ganz unabhängig von der Temperatur des Gases und proportional der Molekelzahl.

Die Gleichung

$$pv = RT$$

enthält 2 Potentiale, P und p, und zwei Inhalte, R und v. Wie R, so ist auch v Gegenstand eines stöchiometrischen Gesetzes — des Satzes von Avogadro: Gleiche Volumina enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Molekelzahl. Während demnach R untrennbar an Materie gebunden ist und seine Grösse ein direktes Mass für die Molekelzahl ist, gilt dies für die analoge Grösse v nur unter dem Vorbehalt, dass Druck und Temperatur gleich seien. Hierin scheint mir aber trotzdem keine Abschwächung, wenn auch natürlich keine Bestätigung unseres allgemeinen Satzes zu liegen, weil das Volumen, das wir messen, nicht das Volumen der Moleküle vorstellt. Es genügt mir, auf die formale Analogie hinzuweisen, welche zwischen einem Wärmeinhalt und Rauminhalt besteht, die sowohl in der Gasgleichung, wie auch in den aus derselben abgeleiteten stöchiometrischen Regelmässigkeiten zu Tage tritt.

2) Die spezifische Wärme der Gase.

Die spezifische Wärme ist eine Anzahl von Kalorien, notwendig zur Temperaturerhöhung eines Körpers um einen Grad. Ihre Dimension ist aber nicht $[Q]$, sondern $\left[\frac{Q}{T}\right]$, weil sie erst mit einer Temperatur multipliziert eine Energiedimension giebt. Demnach hat auch die spezifische Wärme die Dimension eines Wärmeinhalts, und wir wollen den Zusammenhang beider Grössen zu beleuchten versuchen.

Betrachten wir ein ideales einatomiges Gas bei konstantem Volumen. Aus der kinetischen Gastheorie folgt:

$$RT = pv = \frac{2}{3} nm \frac{c^2}{2}.$$

Hier bedeuten m die Masse, n die Anzahl und c die mittlere Geschwindigkeit der Molekel.

Die gesamte Energie $nm\frac{c^2}{2}$ des Gases kann man sich dadurch entstanden denken, dass man dasselbe von der absoluten Nulltemperatur auf T gebracht, ihm also die Wärmemenge

$$C_v(T - T_0) = C_v . T = nm\frac{c^2}{2} \text{ (in Kalorien ausgedrückt)}$$

zugeführt hat, wobei C_v — wie gewöhnlich — die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet, und ihre Unabhängigkeit von der Temperatur vorausgesetzt wird.

Es ist also $$C_v = \tfrac{3}{2} R.$$
Es ist daher C_v nur durch einen konstanten Faktor von R verschieden. Die stöchiometrischen Regelmässigkeiten, denen R unterliegt, gelten daher auch für C_v.

In der That sind die spezifischen Wärmen für die idealen einatomigen Gase einander gleich, sowohl die bei konstantem Druck als die bei konstantem Volumen. Die Gleichheit von C_v führt nämlich wegen $$C_p - C_v = R$$
auch die Gleichheit von C_p — spezifische Wärme bei konstantem Druck — mit sich. Nun sind spezifische Wärmen von einatomigen Gasen wohl kaum gemessen worden, ihre Werte sind aber in Kalorien ausgedrückt bekanntlich sehr einfach. Wir haben bezogen auf molekulare Mengen:

$$C_p - C_v = R = 2\left[\frac{\text{Kal.}}{\text{Temp.}}\right] \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

$$\frac{C_v}{C_p} = \frac{5}{3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

$$C_p = 5 \qquad C_v = 3 \qquad \text{beide}\left[\frac{\text{Kal.}}{\text{Temp.}}\right].$$

Da Bestimmungen von spezifischen Wärmen idealer Gase nicht vorliegen, so muss ich auf die gewöhnlichen, sogenannten vollkommenen Gase zurückgreifen, deren spezifische Wärme, wie bekannt, für molekulare Mengen ebenfalls gleich ist.

Folgende Tabelle entnehme ich Ostwald (Lehrbuch, 2. Aufl., S. 240):

Name	Molekularwärme bei konst. Druck	Molekularwärme bei konst. Volumen
Sauerstoff	6·96	4·96
Stickstoff	6·83	4·83
Wasserstoff	6·82	4·82
Stickoxyd	6·95	4·95
Kohlenoxyd	6·86	4·86

Die kleinen Differenzen, die bei den anderen — hier nicht angeführten — Gasen ausserordentlich ansteigen, rühren nicht etwa von Versuchsfehlern her, sondern sind dem Umstande zuzuschreiben, dass die Molekel der Gase eben nicht einatomig, sondern zusammengesetzt sind, wodurch bei Erwärmung sogenannte innere Arbeit geleistet wird. Dies werde ich in späteren Teilen der Abhandlung ausführlicher erörtern. Hier genügt es mir, wiederum nachgewiesen zu haben, dass sich eine stöchiometrische Regelmässigkeit — die der gleichen Molekularwärmen — an einen Inhaltsbegriff — die spezifische Wärme — anlehnt.

Kehren wir wieder zu idealen, einatomigen Gasen zurück, so fanden wir also, dass sowohl die beiden spezifischen Wärmen als auch die Gaskonstante R Grössen derselben Dimension, Wärmeinhalte sind, die sich nur durch konstante Faktoren voneinander unterscheiden.

Man wird bemerken, dass ich bisher nur von Wärmeinhalten sprach, ohne von dem Wärmeinhalt einer Gasmenge zu reden.

Der Wärmeinhalt eines Gases ist aber diejenige Grösse, welche mit der Temperatur derselben multipliziert die zur Herstellung seines Wärmezustandes notwendige Wärme repräsentiert, d. h. denjenigen, welche bloss zur Temperaturerhöhung und nicht zur Leistung innerer und äusserer Arbeiten dient. Der Wärmeinhalt ist daher nichts anderes, als die absolute spezifische Wärme von Clausius. Der Wärmeinhalt mal der absoluten Temperatur gleicht daher der zur Herstellung des Zustandes nötigen Wärmeenergie, während z. B. das Volumen mal dem Druck die Arbeit repräsentiert, welche zur Herstellung des durch das Potential p bedingten Zustandes nötig ist. Ähnlich verhält es sich mit allen anderen Potentialen, wie wir später sehen werden.

Die stöchiometrischen Gesetze beziehen sich eigentlich auf die absolute spezifische Wärme; zu derselben stehen aber die beiden anderen spezifischen Wärmen sowie R in einem unveränderlichen Verhältnis, wie leicht nachweisbar.

Die ganze Energie eines idealen, einatomigen Gases — das U von Clausius — ist nun $nm\frac{c^2}{2}$. pv ist $\frac{2}{3}$ davon, also ist die Arbeit um ein Volumen v vom Drucke 0 auf p zu bringen, $= \frac{2}{3}nm\frac{c^2}{2}$. Unter der Annahme, dass bei der Erhöhung des Druckes von 0 auf p resp. T keine sonstigen Potentiale in Betracht kamen, bleibt für die lediglich zur Temperaturerhöhung dienende Energie die Menge $\frac{1}{3}nm\frac{c^2}{2}$ zur Verfügung. Dies ist aber nach der Gleichung $pv = RT$ die Hälfte von RT. Es ist mithin der Wärmeinhalt eines Gases oder die absolute (wahre) spezifische Wärme gleich der halben Gaskonstante für alle einatomige Gase, bezogen auf molekulare Mengen, $= 1\left[\frac{\text{Kal.}}{\text{Temp.}}\right]$. Nehmen wir mit Clausius[1]) an, dass die absolute spezifische Wärme unabhängig vom Aggregatzustande ist, so folgt daraus, dass der Wärmeinhalt eines jeden Atomes unabhängig vom Aggregatzustand der gleiche ist[2]).

Für den Wärmeinhalt würde sich zur Bezeichnung der Buchstabe C empfehlen, der an Carnot und Clausius erinnert, und auch bereits in C_v und C_p angewandt wird.

---

[1]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie 2. Aufl. 1876, S. 38, sowie Abschnitt XIII, § 9, Bemerkungen gegen Rankine.

[2]) Von manchen Seiten (siehe z. B. J. Bertrand, Thermodynamique, Paris pag. 6) ist der Begriff „absolute" (oder wahre) spezifische Wärme als ungereimt hingestellt worden. In der That leiten wir aus den Prinzipien der kinetischen Gastheorie Druck und Temperatur aus denselben Ursachen, nämlich aus den fortschreitenden Bewegungen der kleinsten Teilchen her. Zunächst muss ich bemerken, dass diese verschiedene Auffassung die obigen Ausführungen nicht wesentlich berührt. Dann würde nämlich der Wärmeinhalt bloss die spezifische Wärme bei konstantem Volumen werden, also 3 Mal grösser als oben angenommen. Daneben möchte ich aber meine Meinung dahin aussprechen, dass, da die beiden Potentiale wesentlich verschieden sind, wir auch ihren Inhalt passend voneinander zu trennen hätten, ohne Rücksicht auf die kinetische Gastheorie zu nehmen. Ich werde später nachweisen, wie Duhem wenn auch unbewusst die wahre spezifische Wärme in seine Gleichungen einführte und dieselbe erfolgreich verwertete.

B. Lösungen.

1) Van't Hoffs Konstante.

Die Gaskonstante R ist bekanntlich neuerdings zu hoher Bedeutung gelangt, seitdem van't Hoff nachgewiesen hat, dass für verdünnte Lösungen ebenfalls gilt

$$Pv = RT,$$

wo v das Volumen der Lösung und P der sogenannte osmotische Druck ist, d. h. jener Druck, den der gelöste Körper auf die nur für das Lösungsmittel durchgängige Gefässwand ausübt[1]).

Aus den Versuchen von Pfeffer berechnete van't Hoff den Wert von R und fand ihn numerisch gleich der Gaskonstante. Auch hier ist also R ein Inhalt, und RT repräsentiert eine Energie, nämlich die, welche nötig ist, um bei konstantem Volumen den osmotischen Druck von 0 auf P zu bringen. P ist ebenfalls ein Potential, und wir können alle Konsequenzen, die wir aus der Gasgleichung gezogen haben, direkt auf die verdünnten Lösungen anwenden. Wir gewinnen hierdurch offenbar ebenso viele neue Stützen für unsere Behauptung, dass sich die stöchiometrischen Regelmässigkeiten durch den Inhaltsbegriff ausdrücken lassen, und wir können, wie ich in den letzten Anmerkungen angedeutet habe, beide Erscheinungsreihen zusammenfassen, indem wir auch in Gasen osmotischen Druck annehmen. Daneben liefern aber die eigentlichen Lösungen weitere Belege für das Inhaltsgesetz.

2) Faradays Satz.

Eines der genauesten Naturgesetze ist Faradays Satz „von der festen elektrolytischen Aktion". Derselbe besagt, dass jedes chemische Äquivalent stets ein und dieselbe Menge Elektrizität transportiert. Eine elektrische Menge ist aber nach unserer Definition identisch mit einem elektrischen Inhalt, indem beide mit dem Potential multipliziert eine elektrische Energie geben. Somit besitzen die einzelnen Atome den gleichen elektrischen Inhalt, und wir haben es abermals mit einem Spezialfall des allgemeinen Inhaltsgesetzes zu thun.

---

[1]) Es sei mir hier gestattet gewissermassen auf eine Umkehrung der van't Hoffschen Ideen aufmerksam zu machen. Anstatt zu sagen die Lösungen seien Gase, könnte man auch sagen die Gase seien Lösungen und zwar in einem Medium, für welches all unsere Gefässe permeabel sind, am einfachsten Lösungen in Äther. Was wir also Gasdruck nennen, wäre nichts als osmotischer Druck der im Äther gelösten Substanzen. Ich glaube, dass in formaler Beziehung der Sache keinerlei Schwierigkeiten entgegenstehen, in sachlicher sich aber mancherlei interessante Perspektiven eröffnen.

Beim Transport der Elektrizität durch die Jonen können bisweilen auch 2 und mehrere Jonen eine elektrische Menge mit sich führen, die in anderen Fällen von bloss einem Jon fortbewegt wird. Dies hängt ganz davon ab, ob die betreffende chemische Verbindung, welche elektrolysiert wird, sich aus je einem Äquivalente zweier Stoffe zusammensetzt, oder ob in derselben der eine Stoff mit mehr als einem Äquivalent vertreten ist. Es erscheint daher passend, diesen Fall später, nämlich bei dem Gesetze von den multipeln Proportionen, zu besprechen. Erwähnung verdient an dieser Stelle ein Resultat, zu welchem Planck[1]) bei seinen theoretischen Betrachtungen über Wärmeerregung in Elektrolyten gekommen ist. Er kann gewissen Anteilen der Wärme dadurch Rechnung tragen, dass man sich jedes beliebige Jon mit einer ganz bestimmten Wärmemenge beladen denkt, welche der absoluten Temperatur proportional ist. Dividiert man aber durch dieselbe, so erhält man wieder den Satz, dass jedes Jon einen konstanten Wärmeinhalt besitzt. Ich muss mich aber weiterer Erörterungen enthalten, da sich der Autor dieselbe vorbehalten hat.

C. Reine Flüssigkeiten.

1) Das Gesetz von Eötvös.

Dieser Forscher ist zu einer — bisher wenig beachteten — sehr wichtigen Gleichung gelangt, welche für die Flüssigkeiten einen dem Gasgesetze ganz analogen Satz darstellt. Bedeutet v das Molekularvolumen, γ die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und T die absolute Temperatur, so findet Eötvös — bezüglich der Ableitung muss auf die Quellen[2]) verwiesen werden —

$$\frac{d}{dT}(v^{2/3}\gamma) = \text{Konst.}$$

Nun ist $v^{2/3}$ nichts anderes, als die Oberfläche o einer molekularen Flüssigkeitsmenge; es ist daher

$$\frac{d}{dT}(o \cdot \gamma) = \text{Konst.}$$

Diese Konstante ist für fast alle Flüssigkeiten innerhalb eines gewissen, sehr beträchtlichen Temperaturintervalles dieselbe, $= 0{\cdot}227$ (als Mittelwert). Die Gleichung giebt integriert

$$o \cdot \gamma = 0{\cdot}227\, T + \text{Konst.}$$

---

[1]) Max Planck, Wied. Ann. **39**, 176. 1890.

[2]) Eötvös, Wied. Ann. **27**, 455. 1886; siehe auch Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl. S. 541.

Über den Wert dieser Integralkonstante kann ich keinerlei Angaben machen, da Eötvös bedauerlicherweise seine Zahlen nicht ausführlich mitgeteilt hat. Jedenfalls erhellt aus der Form der Gleichung die ungemeine Analogie mit der wohlbekannten Formel

$$vp = RT.$$

γ, die Oberflächenspannung, ist ein Potential wie p; o ein Inhalt wie v. Die Gasgleichung giebt differentiiert ebenfalls

$$\frac{d}{dT}(pv) = R = \text{Konst.}$$

ganz die Gleichung von Eötvös.

Auch hier tritt die stöchiometrische Bedeutung des Inhalts o der molekularen Oberfläche klar zu Tage. Weitere Erörterungen müssen bis zum Bekanntwerden der Versuchsdaten verschoben werden.

D. Feste Körper.

1) Das Gesetz von Dulong und Petit.

Dies Gesetz besagt, dass z. B. 23 g Natrium und 39 g Kalium, also je ein Atom dieser Stoffe dieselbe Wärmemenge frei machen, wenn sie um einen Grad abgekühlt werden. Wir sagen, Wärme wird entwickelt, wenn ein Wärmeinhalt auf eine niederere Temperatur sinkt. Es muss also in beiden Fällen ein gleich grosser Wärmeinhalt um einen Grad sinken, oder mit anderen Worten: jedes Atom besitzt den gleichen Wärmeinhalt.

Die sehr bedeutenden Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze, welche die meisten Körper aufweisen, legen uns die Frage nahe, ob unser allgemeiner Satz streng gültig ist oder nur soweit angenommen werden darf, als die Genauigkeit seiner Spezialfälle reicht. Ich glaube, dass diese Abweichungen, so beträchtlich sie auch sein mögen — man sehe z. B. nur die Tabellen von Regnault über die spezifische Wärme der festen Körper — eine hinreichende Erklärung finden können. Wenn nämlich einem Körper Wärme zugeführt wird, so steigt die Temperatur. Daneben aber steigen noch andere Potentiale, deren Energieleistungen wir als innere Arbeit bezeichnen. Wir kennen noch nicht die Gesetze, welche die Änderungen dieser Potentiale mit der Temperatur verknüpfen. Offenbar sind in den Fällen, wo die spezifische Wärme eine sehr grosse ist, diese Potentialänderungen sehr beträchtlich im Vergleich zu den Temperaturänderungen. Diese Unkenntnis macht es unmöglich, jenen Betrag der Wärme zu berechnen, der allein zur Temperaturerhöhung dient. Im Sinne von Clausius ist dieser unab-

hängig vom Aggregatzustand, wäre also für jede molekulare Menge die gleiche. So lange wir aber die Relationen zwischen Temperatur und jenen inneren Potentialen nicht kennen, dürfen wir nur sagen, dass die strenge Gültigkeit des Inhaltsgesetzes in anderen Fällen uns die Zuversicht giebt, dass jene Abweichungen nicht das Gesetz selbst betreffen, sondern den angeführten Nebenumständen zuzuschreiben sind.

An dieser Stelle will ich erwähnen, dass de Heen[1]), ebenfalls von der Clausiusschen Hypothese über die wahre spezifische Wärme ausgehend, die innere Arbeit berechnete. Er kommt zu dem Schluss, dass dieselbe, wenigstens innerhalb analoger Verbindungen, annähernd konstant ist. Mit anderen Worten, die inneren Potentiale sind bei analogen Verbindungen in gleicher Weise mit der Temperatur verknüpft. De Heens Rechnungen scheinen mir von Wichtigkeit, wenngleich die Unkenntnis jener Potentiale (deren wichtigstes wohl die Oberflächenspannung ist) vorläufig eine befriedigende Lösung nicht erwarten lassen.

2) Das Daltonsche Gesetz.

Die verschiedenen Energieformen, die wir bisher betrachteten, liessen sehr leicht eine Zerlegung in die beiden Faktoren zu. Schwieriger steht es in dieser Beziehung mit der chemischen Energie. Insbesondere sind wir noch im unklaren über die Art des chemischen Potentials. Welche Kräfte wirken in einer Chlornatriummolekel zwischen den beiden Atomen? Aber die Unkenntnis des chemischen Potentials hindert uns nicht über den anderen Faktor, den chemischen Inhalt, klarere Vorstellungen zu haben. Der „chemische Inhalt" ist nichts anderes, als die „atomistische Masse" oder das Atom selbst. Der chemische Inhalt ist somit, wie der Wärmeinhalt, an die Masse gebunden, und sein Mass wäre wieder die Zahl der kleinsten Teilchen. Rubrizieren wir diese Vorstellung in unseren allgemeinen Satz, so kommen wir nur zu einer Identität, indem wir sagen: jedem kleinsten Teilchen der Materie kommt eine Atommasse zu, was selbstverständlich ist.

Andererseits ist die Definition des chemischen Inhalts als Atom nur eine Konsequenz unserer Anschauungen, und nach manchen Richtungen hin wohl brauchbar. Wir kommen zunächst hierdurch zu einer Definition von Atom und Molekel. Gerade wie der Wärmeinhalt einer Substanz auf die absolute Nulltemperatur sinken kann, und so keine Wärmeenergie mehr besitzt, so braucht das Atom, das zwar immer seinen chemischen Inhalt besitzt, doch nicht immer chemische Energie

[1]) de Heen, Essai de physique comparée. Bruxelles 1883.

zu enthalten. Dies wird erst dann der Fall sein, wenn der chemische Inhalt auch ein Potential besitzt, wenn also zwischen ihm und einem anderen Atom chemische Kräfte wirken, mit einem Worte, wenn er eine Molekel bildet. Eine Molekel nennen wir diejenigen kleinsten Teilchen, welche, abgesehen von beliebigen anderen Energiearten, chemische besitzen, während Atome keinerlei chemische Energie aufweisen.

Wir unterscheiden zwischen Molekeln gleichartiger und ungleichartiger Atome, z. B. die beiden Molekel Cl_2 und HCl. Wir sagen hierdurch aus, dass zwischen zwei Chloratomen dieselben Potentiale thätig sind, wie zwischen einem Chlor- und Wasserstoffatom. In der That herrschen jedenfalls zwischen zwei Chloratomen Kräfte anderer Art, als zwischen Chlormolekeln, und es erscheint erlaubt, sogar passend, sie mit den anderen chemischen Kräften zu identifizieren. Suchen wir uns nun das Gesetz der multipeln Proportionen zu vergegenwärtigen. Soll eine Molekel, also ein mit chemischer Energie behaftetes kleinstes Teilchen entstehen, so müssen mindestens zwei Atome zusammentreten. Auch zwei oder mehrere gleichartige Atome liefern eine Molekel. Zwischen ihr und anderen Atomen können wieder chemische Kräfte wirksam werden. Offenbar muss aber die Zahl der Atome eines und desselben Stoffes in verschiedenen Verbindungen stets zu einander in einem rationalen Verhältnis stehen, weil eben in chemische Verbindungen oder Molekeln nur Atommengen oder Multipla derselben eintreten können. Ein Blick auf die immense Zahl der Kohlenwasserstoffe z. B. lehrt uns, dass die kleinen, ganzen Zahlen, die für das rationale Verhältnis in der anorganischen Chemie genügen, in der organischen Chemie bei weitem nicht ausreichen, vielmehr Rationalitäten aller Art in Anspruch genommen werden müssen.

Kehren wir von hier aus zum Faradayschen Gesetze zurück. 200 g Quecksilber verbinden sich mit 70·8 g Chlor zu Sublimat $HgCl_2$, und mit 35·4 g Chlor zu Kalomel Hg_2Cl_2. Denken wir beide Verbindungen in sehr viel Wasser gelöst (die faktische Schwerlöslichkeit kommt ja nicht in Betracht), so stellen wir uns dieselben bekanntlich im Wasser dissociiert vor, was man auch so ausdrücken kann, dass ihr chemisches Potential gefallen, dafür die in ihnen etwa auf dem Nullpotential befindliche Elektrizitätsmenge auf ein höheres Potential gestiegen ist. Dass dieselbe Quecksilbermenge verschiedene Elektrizitätsmengen transportiert, würde also darauf hinweisen, dass ihr chemischer Zustand in beiden Fällen nicht der gleiche ist, wie wir uns ja auch in den festen Verbindungen die Valenzen in beiden Fällen verschieden bethätigt denken müssen. Die zwischen den Atomen desselben Stoffes

wirkende chemische Energie wird nicht in Elektrizität umgesetzt, wohl die zwischen verschiedenen Atomen befindliche. Dadurch erscheint sowohl auf dem Kation als auch auf dem Anion dieselbe Elektrizitätsmenge, unabhängig von der weiteren Zusammensetzung der Jonen, da in diesen keine Umwandlung der chemischen Energie in elektrische mehr eintritt. Freilich sind diese Vorstellungen ein wenig fremdartig, und ich gestehe, dass ein tieferes Eingehen auf die Sache wünschenswert ist. Doch muss ich mich hier mit der angegebenen Erklärung begnügen.

Werfen wir einen Rückblick auf die bisherigen Ausführungen, so ergiebt sich in der That, dass die wichtigeren stöchiometrischen Gesetze eine merkwürdige Analogie aufweisen. Zwar gehorchen die einen Thatsachenreihen genau, die anderen nur annähernd dem allgemeinen Grundsatze; aber die Abweichungen geben der Hoffnung Raum, aufgeklärt zu werden, und schon die äusserst verschiedenartige Form, in der das Gesetz auftritt, so verschieden als nur unsere sinnlichen Wahrnehmungen sein können, beweisen, dass wir es hier mit einem elementaren Naturgesetz zu thun haben[1]). In einem Gebiete der Energetik musste ich mir es aber versagen, Beweise aufzusuchen, und dieses ist die Optik. Es ist mir nicht bekannt, welcher Grösse in der Lehre vom Licht eine elektrische Menge entspricht, um zu sehen, ob mit ihrer Hilfe sich die optisch-stöchiometrischen Regelmässigkeiten ausdrücken

---

[1]) Soviel ich weiss, hat bisher nur Le Chatelier den zweiten Faktor der Energie mit der Molekelzahl in Verbindung gebracht. Diese Zeitschrift **1**, 190; aus C. r. **104**, 356. 1887. Der Autor findet, dass die Dissociationswärme L gebrochen durch die Temperatur T (beide bei ein und demselben Drucke gemessen) konstant bleibt. Gleiches gilt für die Verdampfungswärme gebrochen durch die Verdampfungstemperatur (was schon früher von Trouton festgestellt war). „Der Autor hat sich überzeugt, dass bei verschiedenen Stoffen die Quotienten $\frac{L}{T_0}$ annähernd konstant sind und sich zwischen 0·021 bis 0·026 bewegen.

Schliesslich wird folgendes hervorgehoben. Die Energie wird durch die drei Produkte dargestellt:

Mechanische Energie : Druck $\times$ Volum,
Elektrische Energie : Elektromotorische Kraft $\times$ Elektrizitätsmenge,
Wärmeenergie : absolute Temperatur $\times \frac{L}{T}$.

Der zweite Faktor ist für molekulare resp. äquivalente Mengen konstant, und zwar ganz genau im zweiten Falle, auf etwa 1 Prozent im ersten (bei Gasen) und auf etwa 10 Prozent im letzten Falle.“

Auch in der Originalnotiz C. r. ist die Sache nicht weiter ausgeführt. Immerhin liegt hier die erste Bemerkung über die stöchiometrische Seite des einen Energiefaktors vor.

lassen. Ebenso habe ich verschiedene kleinere stöchiometrische Gesetzmässigkeiten, wie bei der Wärmeleitung u. a., nicht aufgenommen, weil es mir in dieser Arbeit nur darauf ankam, die wesentlichsten Gesetze zusammenzufassen, wobei die minder allgemeinen vorläufig wegbleiben können.

Eine Folgerung können wir aus dem Inhaltsgesetz noch ableiten. Wenn jeglicher Inhalt an die Masse — wir können jetzt besser sagen chemische Masse — gebunden ist, so folgt aus der Unzerstörbarkeit der Masse, dass auch der Inhalt eine konstante Grösse ist. Die Vorgänge in der Welt würden also bloss darauf beruhen, dass die verschiedenen Inhalte ihre Potentiale verändern, ohne selbst in ihrer Quantität zu variieren. Der Inhalt verschwindet für uns, wenn er auf ein Nullpotential angekommen ist. Diese Sätze scheinen einer näheren Betrachtung wert.

Dass der chemische Inhalt nicht verschwindet, ist mit dem Satze von der Erhaltung der Materie identisch, bedarf also keines weiteren Beweises. Für ideale Gase habe ich früher nachgewiesen, dass $\frac{Q}{T}$ unwandelbar an die Masse gebunden ist, also ebenfalls unzerstörbar ist. Was die elektrische Menge anlangt, so kann ich allerdings dafür keinen ähnlichen Beweis erbringen. Wohl spricht Lippmann[1]) von einem „loi de conservation des quantités d'électricité", und das Faradaysche Gesetz erscheint ebenfalls als gewichtige Stütze, doch ist der vollgültige Beweis noch zu erbringen. Versuchen wir endlich, den Satz von der Inhaltskonstanz auf Räume und Oberflächen anzuwenden, so müssen wir Volume und Oberflächen als ursprünglich gegeben betrachten und verlieren ein wenig den naturwissenschaftlichen Boden unter den Füssen. Wir kommen zu dem Schlusse, dass wir den Satz bei den einen Energieformen streng nachweisen können, bei anderen der Beweis schuldig geblieben werden muss, während bei noch anderen die Begründung keine solche ist, dass ihr mit Experimenten oder streng mathematischen Deduktionen nachgegangen werden kann[2]).

II. Die Prinzipien der Molekulargewichtsbestimmungen.

Haben wir im vorhergehenden nachzuweisen versucht, dass jeder Molekel der gleiche Inhalt zukommt, so kann man umgekehrt daraus schliessen, dass, wenn zwei Massen denselben Inhalt besitzen, sie zu

[1]) Lippmann, Ann. de chimie et phys. (6) 5, 515. 1875.

[2]) Man vergleiche übrigens den Schluss dieser Schrift über die wahre Bedeutung des Inhalts.

einander im molekularen Verhältnis stehen müssen. In der That laufen alle unsere Molekulargewichtsbestimmungen darauf hinaus, dass wir diejenigen Körpermengen aufsuchen, welche irgend einen gleichen Inhalt besitzen.

Wir beginnen zunächst mit den

1) Atomgewichtsbestimmungen,

welche auf demselben Prinzipe beruhen.

Hier ist die Sache sofort ersichtlich. Wir sahen früher, dass die Masse eines Atoms sein chemischer Inhalt ist. Das Gewicht eines Atoms bestimmen heisst also nichts anderes, als die Einheit des chemischen Inhalts zu suchen. Verschiedene Stoffe haben denselben chemischen Inhalt, wenn ihre Massen im Verhältnis ihrer Atomgewichte zu einander stehen. Die Ermittlung letzterer läuft also auf eine Bestimmung jener Massen der Elemente hinaus, welche den gleichen chemischen Inhalt besitzen.

2) Die Dulong-Petitsche Wärmekonstante.

Wenn zwei gleiche Wärmeinhalte um dieselbe Temperatur sinken, so wird dieselbe Wärmemenge frei. Nun können wir Wärmemengen leicht direkt messen, also suchen wir diejenigen Massen, z. B. von Kupfer und Blei, welche um dieselbe Temperaturdifferenz abgekühlt dieselbe Wärmemenge liefern. Damit ist aber das ganze Wesen der Dulong-Petitschen Methode zur Kontrolle der Atomgewichtsbestimmungen gegeben. Ich sage Kontrolle, weil die schon früher in ihren Ursachen berührte Ungenauigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes exakte Atomgewichtsbestimmungen mit dessen alleiniger Hilfe unmöglich machen.

3) Dampfdichte.

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Gasen und Dämpfen beruhen darauf, dass wir Mengen miteinander vergleichen, welche die gleiche Gaskonstante R besitzen, die, wie wir oben sahen, zum Wärmeinhalt in einem numerisch ganz bestimmten, für alle gasförmigen Körper gleichen Verhältnis steht.

Aus der Gleichung

$$R = \frac{pv}{T}$$

geht hervor, dass, wenn wir zwei Gase auf gleichen Druck und Temperatur bringen, das Volumen proportional R ist. Dasselbe ist also dann

ein Mass für R, also auch ein Mass für den Wärmeinhalt, und mit ihm für die Molekelzahl.

4) Molekulargewichtsbestimmungen mittelst Lösungen.

Diese ganze Gruppe der von Raoult experimentell und von van't Hoff theoretisch begründeter Methoden lässt sich bekanntlich mittelst reversibler Kreisprozesse verdeutlichen. Wie wir später ausführlicher erörtern werden, lässt sich ein Kreisprozess in unserer Terminologie, wie folgt, ausdrücken. Ein Inhalt, z. B. ein Wärmeinhalt, fällt um eine bestimmte Temperatur, die dadurch freigewordene Energie bringt einen anderen Inhalt, z. B. ein Volum, auf einen höheren osmotischen Druck. Andere Potentialänderungen sind ausgeschlossen, und die algebraische Summe beider Energien muss gleich Null sein. Betrachten wir ein Volumen v des Lösungsmittels, in welchem eine Gramm-Molekel des gelösten Körpers enthalten ist. Befinden sich in der Lösung auf N Molekel Lösungsmittel n Molekel der gelösten Substanz, so enthält $v\,\frac{N}{n}$ Molekel Lösung. Ist λ die Schmelzwärme einer Gramm-Molekel reinen Lösungsmittels, so ist $\lambda\frac{N}{n}$ die Schmelzwärme des Volums v des Lösungsmittels. Sei T die Schmelztemperatur, so ist mithin der in Betracht kommende Wärmeinhalt

$$\frac{\lambda}{T}\frac{N}{n}.$$

Dieser fällt um eine Temperaturdifferenz $\varDelta T$. Die dadurch frei werdende Energie tritt in Form von osmotischer Energie wieder auf, indem sie in dem konstant gehaltenen Volumen v den osmotischen Druck von 0 auf p erhöht. Es ist also

$$\frac{\lambda}{T}\frac{N}{n}.\varDelta T = vp.$$

Mit Rücksicht auf $vp = RT$ und $R = 2$

$$\varDelta T = \frac{n}{N}\frac{2\,T^2}{\lambda},$$

wo $\varDelta T$ die Gefrierpunktserniedrigung darstellt, ganz die Gleichung von van't Hoff.

In ähnlicher Weise lassen sich alle neueren Molekulargewichtsbestimmungen behandeln. Ihr Wesen beruht immer auf folgendem: Es fällt ein Wärmeinhalt (Schmelzwärme oder Dampfwärme) um eine Temperaturdifferenz. Hierdurch wird eine bestimmte Energie frei, welche dazu dient, einen osmotischen Druck zu erhöhen. Man vergleicht nun

die Stoffmengen, welche in der Lösung eine gleich grosse Erhöhung des osmotischen Druckes bewirken. Dieselben müssen molekular gleich sein, wenn die Wärmeenergie in beiden Fällen die gleiche ist. Besitzen die beiden Stoffe nicht die gleichen molekularen Mengen, so wird die osmotische Energie und die ihr gleiche Wärmeenergie in beiden Fällen verschieden sein. Da aber stets der gleiche Wärmeinhalt in Betracht gezogen wird, so kommt die verschiedene Wärmeenergie nur in der Temperaturdifferenz (Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung) zum Ausdruck, welche so ein Mass für die Molekelzahl wird. Immer aber ist der Satz, dass jeder Molekel der gleiche Inhalt zukommt, die Grundlage der Methode.

Ostwald[1]) hat angegeben, dass jeder reversible Prozess zu einer Molekulargewichtsbestimmung führt. Mir ist der Aufsatz nicht zugänglich und daher die Ableitung nicht bekannt. Dieser Satz ist nur ein spezieller Fall eines allgemeinen. Es ist nämlich durchaus unnötig, dass der Vorgang ein reversibler sei, wir gewinnen stets eine solche Methode, wenn wir bestimmte Energiemengen bei verschiedenen Stoffen zur Steigerung eines einzigen Potentials verwenden. Sind diese Potentialänderungen gleich, so liegen stets gleiche Mengen kleinster Teilchen (Atome oder Molekeln) beider Stoffe vor. Auf Reversibilität der Vorgänge kommt es jedoch nicht an, wie das besser aus den Ausführungen des folgenden Kapitels erhellt.

III. Der zweite Hauptsatz.

Erschöpfend die Anwendbarkeit des Energieinhalts in der Physik darzuthun, hiesse die vollständige Energetik schreiben. In der That ist derselbe durch eine einfache Division aus der Energie und dem Potential hervorgegangen, zweier Grössen, welche in keiner Energiegleichung fehlen. Man würde aber fehl gehen, wollte man annehmen, dass die Vornahme dieser Rechenoperation bloss eine Umformung der thermodynamischen und anderen Energiegleichungen herbeiführen würde. Er giebt uns vielmehr ein Mittel an die Hand, die völlige Gleichartigkeit aller Energieformen, die Wärme mit inbegriffen, darzuthun. Hierzu wird eine nähere Betrachtung des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes dienen, in welchem Clausius die Ausnahmestellung der Wärme formuliert hat. Wir werden darthun, dass der zweite Hauptsatz nur eine andere Fassung des ersten ist und, ich betone dies aus-

[1]) Ostwald, Humboldt 1889, 1.

drücklich, kein neues Prinzip enthält. Hieran wird sich eine Diskussion über die Entropie anschliessen.

Wir stützen unsere Betrachtungen lediglich auf folgendes: 1) Die Energie ist konstant. 2) Jede Energie zerfällt in zwei Faktoren, und eine Energieleistung liegt vor, wenn der Inhalt sein Potential verändert.

Zur Veranschaulichung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie denken wir uns die beiden Vierecke a und b in Fig. 1. Wenn in a sich ein Potential ändert, z. B. fällt, so muss nach dem Gesetze von der Energiekonstanz ein korrelativer Vorgang in b stattfinden. Es wird in b ein Potential steigen, und wenn ι_1 und ι_2 die Inhalte und p_1 und p_2 die Anfangspotentiale, p_1' und p_2' die Endpotentiale bedeuten, so muss

Fig. 1.

$$\iota_1 (p_1 - p_1') + \iota_2 (p_2 - p_2') = 0.$$

Wie dieser Übergang vermittelt wird, kommt gar nicht in Betracht. Man kann sich unter der Scheidewand zwischen a und b irgend eine Maschine vorstellen, welche ihn bewirkt. Theoretisch ist ja der Vorgang unbedingt denkbar, er verlangt ja bloss das Energieprinzip.

Versuchen wir nun mit Hilfe unseres Schemas das Carnotsche Prinzip abzuleiten. In der üblichen Nomenklatur der Kreisprozesse ist $Q_1 - Q_2$ die in Arbeit verwandelte Wärme und T_1 und T_2 die Temperaturen der beiden Reservoire. Dann gilt für jeden reversiblen Prozess

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Ich nehme nun gewissermassen eine Übersetzung in unsere Sprache vor: In a ist ein Wärmeinhalt $\frac{Q_1}{T_1}$ um ein Temperaturintervall $(T_1 - T_2)$ gefallen. Dementsprechend ist in b ein anderes Potential gestiegen, und die Energieleistungen müssen gleich sein. Nennen wir inzwischen die Energieleistung in b A, so muss also

$$\frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = A.$$

Stimmt dies mit der Clausiusschen Formulierung? Ja, denn wir brauchen nur $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ in die obige Gleichung einzusetzen, und wir erhalten

$$Q_1 - Q_2 = A,$$

das Energiegesetz.

Wir haben also nur das Resultat des Carnotschen Cyklus anders ausgesprochen, ohne dass wir uns um die Art des Prozesses kümmerten.

Bemerken wir weiter, dass wir den Inhalt, in diesem Falle den Wärmeinhalt, als konstant betrachten. Auch hiermit stimmt die Fassung von Clausius überein, denn die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen Q_1 und Q_2 verhalten sich wie T_1 zu T_2 und

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Es hat also gar kein Wärmeinhalt a verlassen, er ist bloss auf eine niedere Temperatur gesunken, hiermit eine Energiemenge erzeugt, und diese kehrt in b in Form von Arbeit wieder.

Eine kurze Einschaltung ist hier nötig. Die Leser werden wissen, dass die Gleichung $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ nur für reversible Prozesse gilt. Indem ich mich vorläufig auf diese beschränke, bemerke ich, dass die irreversibeln nachher ihre Besprechung finden. Kehren wir nun zu unserer Umschreibung des Carnotschen Prozesses zurück. Die in b auftretende Arbeit A ist demnach gleich

$$A = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2).$$

Bei gleichem Wärmeinhalt ist A proportional der Temperaturdifferenz, aber unabhängig von der absoluten Temperatur. (Dies ist nicht etwa im Widerspruch mit Clausius, denn in unserem Ausdruck steht noch T_1 im Nenner.) Die Arbeit ist ferner proportional dem Wärmeinhalt[1]), also (nach unseren früheren Ausführungen) der Masse des sich abkühlenden Körpers. Beachten wir, dass bei der Abkühlung desselben sich keine anderen Potentiale ändern dürfen als die Temperatur, weil sonst noch andere Energieleistungen in Betracht kämen. Seit Carnot ist man dem aus dem Wege gegangen, indem man schlechthin von der Wärme sprach, die übergeht und zurückströmt. Wir können uns aber ganz wohl die Wärme an Masse gebunden denken (es wäre wohl auch schwer, sie sich anders vorzustellen), und dann wird unser Wärmeinhalt identisch mit der wahren spezifischen Wärme von Clausius. Die Wärme, die der Körper abgiebt, ist das Produkt aus der wahren spezifischen Wärme in die Temperaturdifferenz. Sonst bleibt aber der Körper in jeder Hinsicht unverändert.

Wir haben somit den Vorgang in a, der in einer Energieleistung in Form von Wärme besteht, in unserem Sinne aufgefasst. Hierbei hat sich nichts herausgestellt, was mit den Clausiusschen Annahmen oder

[1]) Behalten wir nämlich den Wärmeinhalt $m\frac{Q_1}{T_1}$, so kommt das im Sinne von Clausius darauf hinaus, dass $m\,Q_1$ bei T_1 die Maschine betritt und $m\,Q_2$ bei T_2 dieselbe verlässt. Es ist daher $A = m\,(Q_1 - Q_2)$.

Folgerungen in Widerspruch stünde. Gehen wir jetzt zur Betrachtung des Vorganges in *b* über.

Hier wird eine gleich grosse Energie verbraucht, als in *a* geliefert wird. Es wird eine Arbeit geleistet, eine äquivalente Arbeit erzeugt, als ob die Arbeit ein Stoff wäre, in welchen sich die Wärme verwandelt. Wenn wir aber diese Arbeit ebenfalls in ihre beiden Faktoren zerlegen, so erhalten wir einen nützlichen Parallelismus zwischen Wärme und Arbeit.

In der That haben wir uns eine Arbeit darin zu denken, dass das Potential eines Inhaltes steigt. Wir haben ja von vornherein jede Energie oder Arbeit so definiert. Im klassischen Beispiele des Carnotschen Cyklus wäre die Arbeitsleistung das Ansteigen jenes Gewichtes, welches dem jedesmaligen Gasdrucke das Gleichgewicht hält. Wir bezeichnen eben kurzweg einige Potentialänderungen als äussere Arbeit, so Ansteigen von Gewichten, Geschwindigkeitserteilung resp.-Vermehrung, Vorwärtsschiebung des äusseren Druckes etc. Es findet also, welches auch die Energieleistung in *b* sein möge, sie braucht nicht einmal äussere Arbeit zu sein, immer etwas Analoges, wie in *a* statt, nämlich eine Potentialänderung.

Wie lautet nun der zweite Hauptsatz? Eine seiner gebräuchlichen Formen ist:

„Arbeit kann unbeschränkt, d. h. ohne Nebenbedingungen in Wärme übergehen, Wärme in Arbeit nur dann, wenn gleichzeitig Wärme von höherer auf niedere Temperatur fällt."

Ich behaupte, dass der in diesem Satz ausgesprochene Gegensatz zwischen Arbeit und Wärme verneint werden muss. Auch Arbeit kann nicht ohne Nebenbedingungen in Wärme übergehen, vielmehr ist diese Bedingung hier wie dort die gleiche, nämlich ein Potentialfall.

Betrachten wir z. B. eine Kugel, die sich mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit *v* fortbewegt. Sie prallt gegen eine unelastische Wand und verwandelt ihre kinetische Energie ganz in Wärme. Dies ist ein Fall, wo Arbeit ganz in Wärme übergegangen ist. Könnten wir aber jene Wärme mit ihrem Nullpotential, nämlich mit der absoluten Nulltemperatur in Berührung bringen, so vermöchten wir offenbar der Kugel wieder die Geschwindigkeit *v* zu verleihen. Hier wird man einwenden, dass uns der absolute Nullpunkt nicht zugänglich ist. Aber wie haben wir denn bei der Kugel die Geschwindigkeit, die ja auch ein Potential ist, auf Null gebracht? Offenbar indem sie mit der ruhenden festen Wand, also mit dem Potential 0 in Berührung kam. Es ist also nur der Unterschied zwischen der Wärme und äusserer Arbeit, dass in letz-

terem die Nullpotentiale leichter zugänglich sind. Besässe z. B. die Wand, gegen welche die Kugel anprallt, schon früher eine gewisse kleinere Geschwindigkeit v_1, welche durch den Anprall der Kugel nicht vermehrt wird, so würde der in Wärme verwandelte Teil der kinetischen Energie aliquot proportional der Differenz der Quadrate der Geschwindigkeiten sein, ganz wie bei der Wärme, wo die Temperatur dem v^2, der Wärmeinhalt der Kugelmasse entspricht, und wo auch die Energieleistung proportional dem Wärmeinhalt und proportional der Temperaturdifferenz ist.

Betrachten wir die angebliche Verschiedenheit der Wärme noch von einer anderen Seite. Clausius hat folgenden Grundsatz zur Basis des zweiten Hauptsatzes gemacht:

„Wärme kann von selbst nur von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergehen.“

Der Wärmeinhalt (oder die wahre spezifische Wärme) des wärmeren Körpers sinkt um eine gewisse Temperatur. Durch die dabei frei werdende Energie steigt die Temperatur des kälteren Körpers. Ist aber ein solcher Vorgang der Wärme eigentümlich? Im folgenden mögen bei einigen anderen Energieformen ganz analoge Fälle nachgewiesen werden.

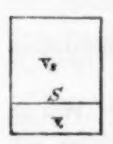


Fig. 2.

In dem mit einem idealen Gase gefüllten Volumen v_1 herrscht der Druck p_1. Ein beweglicher Stempel trenne v_1 von v_2, wo der Druck $= 0$ ist. Der Druck p_1 bewegt nun S bis zur oberen Grenze. Herrscht jetzt im ganzen Raume der Druck p_2, so ist vom Volumen v_1 die Arbeit $v_1(p_1 - p_2)$ geleistet worden, v_2 hat die Arbeit $v_2 p_2$ empfangen, und es muss $v_1(p_1 - p_2) = v_2 p_2$ sein[1]).

Mit anderen Worten: die Energieform (pv) (ich habe vorgeschlagen, sie osmotische Energie zu nennen) kann von selbst nur von höheren Drucken zu niederen Drucken übergehen[2]), analog der Wärme.

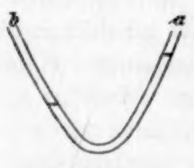


Fig. 3.

Betrachten wir weiter den Heber ab. Im Schenkel a steht Wasser höher, als in b. Dann können wir wieder sagen, die potentielle Energie kann von selbst nur von höheren Niveaus zu niederen Niveaus gehen.

Desgleichen kann die elektrische Energie von selbst sich nur von höheren Potentialen auf ein niederes begeben.

---

[1]) In der That ist ausmultipliziert

$$v_1 p_1 = (v_1 + v_2) p_2 = V_{p_2}$$ das Gesetz von Boyle.

[2]) Dieser Grundsatz der osmotischen Energie steht an der Spitze der Lehre von der Diffusion und verwandter Erscheinungen, ganz wie sich der Clausiussche an der Spitze der Wärmeerscheinungen befindet.

Ähnlich liessen sich alle Energiearten behandeln. Der Clausiussche Grundsatz ist daher keineswegs der Wärme eigentümlich und könnte allgemein, wie folgt, gefasst werden:

„Wenn höhere und niedere Potentiale derselben Art miteinander in Berührung kommen, so trachten sie sich auszugleichen, was darauf hinauskommt, dass eine dem Potential entsprechende Energieform von selbst von Orten höheren Potentials auf die des niederen übergeht."

In unserem Schema (Fig. 1) würden bei solchen Vorgängen nur die beiden Potentiale in a und b die gleichen zu sein brauchen. Damit in b z. B. die Temperatur ansteigt, muss in a ein anderes Potential fallen. Dasselbe kann neben allem anderen auch die Temperatur sein. Auch hier verschwindet somit der Gegensatz zwischen Wärme und anderen Energieformen.

Betrachten wir weiter den zweiten Hauptsatz in seiner analytischen Form. Es ist

$$\int \frac{dQ}{T} \geqq 0.$$

Das Gleichheitszeichen bezieht sich auf reversible, das Ungleichheitszeichen auf irreversible Prozesse. Wir handeln sie gesondert ab.

Reversible Prozesse gehorchen der Gleichung

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

$\frac{dQ}{T} = dS$ ist das Differential der von Clausius S Entropie genannten Grösse. Wie verhält sich die Entropie zum Wärmeinhalt? Beide haben die Dimension $\left[\frac{Q}{T}\right]$, und doch sind ihre Dimensionen verschieden.

Dies Paradoxon erklärt sich dadurch, dass T zweierlei bedeuten kann. Einmal eine blosse Zahl, dann auch eine Zahl von Graden. Die Entropie hat genau dieselbe Dimension wie die Energie, sie ist eine Wärmemenge nur noch dividiert durch eine unbenannte Zahl, während der Wärmeinhalt eine Wärmemenge dividiert durch eine Anzahl von Graden ist. Diesem scheinbar geringfügigen Unterschied kommt eine erhebliche Bedeutung zu.

Betrachten wir wieder einen reversibeln Vorgang, einmal nach unserm Schema (Fig. 1), zweitens mit Hilfe eines Carnotschen Cyklus bewirkt. Fällt in a (Fig. 1) der Wärmeinhalt C um eine Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$, so muss eine dieser Wärmemenge entsprechende Energiemenge E in b durch eine Potentialsteigerung geleistet werden, und es ist

$$C(T_1 - T_2) = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dabei hat der Wärmeinhalt a gar nicht verlassen, ebenso wenig wie der sich daselbst abkühlende Körper. Wohl aber können wir sagen, dass die Wärmemenge $Q = C(T_1 - T_2) = E$ von a auf b übergegangen ist.

Das Resultat eines Carnotschen Cyklus hingegen ist (in der gewöhnlichen Nomenklatur):

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wobei $$(Q_1 - Q_2) = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bei Bewegung des Indikatorpunktes auf der Isotherme T_1 von 1 nach 2 ist die Wärmemenge Q_1 vom Reservoir auf den Körper übergegangen. Die Entropie wächst um $\frac{Q_1}{T_1}$. Wäre hier T_1 irgend eine benannte Zahl, so dürfte man nicht ohne weiteres von dem Übergang des Q_1 auf den gleichzeitigen Übergang des $\frac{Q_1}{T_1}$ schliessen. Ein Körper kann $m\frac{v^2}{2}$ empfangen, braucht aber dabei nicht auch m aufzunehmen. Ist aber T_1 bloss eine Zahl, und zwar eine positive Zahl, so

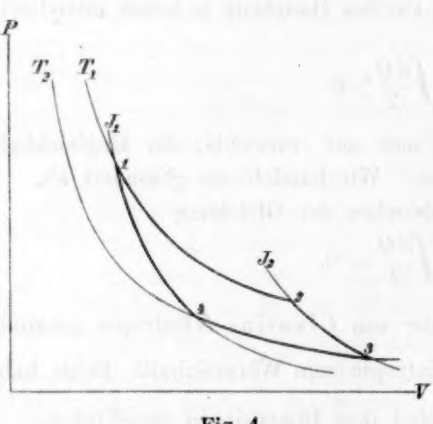


Fig. 4.

sind Q_1 und $\frac{Q_1}{T_1}$, wenn auch nicht von derselben Grösse, so doch von derselben Art, das eine bringt stets das andere mit sich. Man könnte dieser Verwechslung vorbeugen, wenn man Entropie nicht wie bisher definiert als eine Wärme dividiert durch ihre Temperatur, sondern exakter Wärme dividiert durch die Nummer ihrer Isotherme, $\left(\frac{Q}{{}_N T}\right)$, wozu man die Isothermen mit den Zahlen bezeichnet, welche der Gradezahl ihrer Temperaturen entsprechen. Um die Clausiussche Bezeichnung möglichst beizubehalten, wollen wir setzen

$$dS = \frac{dQ}{{}_N T}$$

Gleichung (2) würde daher lauten:

$$\frac{Q_1}{{}_NT_1} = \frac{Q_2}{{}_NT_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Setzen wir aus (3) den Wert für Q_2 ein, so ergiebt sich

$$\frac{Q_1}{{}_NT_1}({}_NT_1 - {}_NT_2) = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Vergleichen wir (4) mit (1). Dort können wir für C den Wärmeinhalt setzen $\frac{Q}{T}$ oder $\frac{Q_1}{T_1}$ auch $\frac{Q_2}{T_2}$, weil, wie wir ja sahen, der Wärmeinhalt unabhängig von der Temperatur konstant bleibt. Es lässt sich also (1) schreiben:

$$\frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wie man sieht, sind (5) und (4) völlig übereinstimmend. Es liegt trotz verschiedener Ableitungen dieselbe Gleichung vor.

Bei allen reversibeln Prozessen wächst die Entropie des einen Systems um ebenso viel, als sie sich im anderen vermindert (2a). Ihre Summe ist daher stets dieselbe. Durchläuft insbesondere das System eine gewisse Reihe von Zuständen 1 2 3 4 1 (Fig. 5), so hat es ebenso viel Entropie aufgenommen als abgegeben, sein $\int \frac{dQ}{{}_NT}$ ist $= 0$. Man erreicht also mit Hilfe des Carnotschen Cyklus einen Ausdruck (4), zu welchem wir durch die Zerlegung der Energie ohne weiteres gelangten (5). Für das ganze Gebiet reversibler Vorgänge, für welche Gleichung (4) fortwährend zur Anwendung kommt, ist Gleichung (5) brauchbar. Wir haben aber bei Ableitung der Gleichungen (1) und (5) keinerlei andere Annahmen gemacht, als dass eine Energieleistung durch eine Potentialänderung hervorgerufen wird. Neben dieser Definition und dem Energiegesetz ist keinerlei neues Prinzip herbeigezogen worden.

Ferner ist es einleuchtend, dass die Wärme in dieser Beziehung keineswegs isoliert steht. Gleichung (5) ist unmittelbar auf alle reversible Vorgänge anwendbar, welches auch die beiden Potentiale in a und b sein mögen. Immer erhalten wir

$$\iota(p_1 - p_2) = \iota'(p'_2 - p'_1) = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wobei die ungestrichelten Buchstaben auf a, die gestrichelten auf b sich beziehen[1]). Aus dieser Gleichung können wir eine der Clausius-

[1]) Solcher reversibler Prozesse sind mehrere bekannt. Hierzu gehören beispielsweise die schon erwähnte Untersuchung von S. Lippmann (s. S. 557), wo das eine Potential das elektrische, das andere die Oberflächenspannung ist. Das von Lippmann gefundene Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität ist analog unserem Satze von der Konstanz des Wärmeinhalts. Hier sei mir die Einschaltung

schen analoge (4) immer ableiten, wobei wir zu einer Entropie der übrigen Energieformen gelangen, für welche ganz dasselbe gilt, wie für die Wärmeentropie. Es erscheint jedoch passender, dies weiter unten im Zusammenhange mit den irreversibeln Prozessen zu betrachten.

An dieser Stelle will ich noch zwei Bemerkungen über den Carnotschen Cyklus machen. Nach der von Clausius schärfer formulierten Carnotschen Anschauungsweise[1]) soll von einem Wärmereservoir auf einen Körper schlechtweg Wärme übergehen, ohne dass sich hierbei etwas anderes ändert, als dass die übrige Wärme auf tiefere Temperatur sinkt. Wie schon oben bemerkt, können wir uns diese Wärme sehr wohl von einem Körper herrührend denken, nur darf durch den Temperaturfall an ihm absolut nichts geändert sein, als eben die Temperatur. Die Wärmeabgabe wäre dann das Produkt aus der wahren spezifischen Wärme in den Temperaturfall. Es ist

$$\frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \text{Arbeitsleistung},$$

wobei $\frac{Q_1}{T_1}$ die wahre spezifische Wärme oder den Wärmeinhalt darstellt. Die Gleichung ist mit (1) und (5) identisch. Wegen $Q_1 - Q_2 = A$ ist

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Die Konstanz der wahren spezifischen Wärme ist eine notwendige Bedingung beim Carnotschen Cyklus, welcher besagt, dass nur bei Erfüllung dieser Gleichung (resp. 2a) die Arbeitsleistung $A = (Q_1 - Q_2)$, also unabhängig von der Temperatur ist.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die häufig gebrauchte Wendung, dass der Körper, welcher den Carnotschen Cyklus durchläuft, nach vollbrachtem Kreisprozess genau auf seinem ursprünglichen Zustand angelangt ist. Nur hat er eine gewisse Arbeit erzeugt oder geleistet. Hier liegt eine zu Missverständnissen führende Anschauungsweise vor. Denn es ist schwer, sich diese geleistete Arbeit anders als mit Hilfe eines zweiten Körpers vorzustellen, falls der erste in seinen Anfangszustand zurückgekehrt ist. Es muss in dem Systeme (bei uns in *b*, Fig. 1) unbedingt ein Potentialfall, also eine wirkliche Veränderung

---

gestattet, dass für mich dadurch das universelle Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität im hohen Grade wahrscheinlich wird, weil, wie wir später sehen werden, in Beziehung auf Wärmeinhalt, elektrische Menge etc. die reversibelen Prozesse sich von den irreversibelen in keiner Beziehung unterscheiden.

[1]) Man sehe hierzu noch das 5. Kapitel.

stattgefunden haben. Es ist daher nicht erlaubt zu sagen, dass das ganze System in seinen Anfangszustand zurückgekehrt ist, dieses kann bloss von einzelnen Teilen desselben gelten. Die verschiedene Vorstellungsweise der beiden Energien beim Carnotschen Cyklus, das Wärmereservoir mit seinen Temperaturänderungen, dann die durch den Körper schlechtweg erzeugte Arbeit, hat bei der Bedeutung dieses Cyklus für die Entwicklung der Energetik eine massgebende Rolle gespielt und hauptsächlich zur Ausnahmestellung der Wärme beigetragen.

Irreversible Prozesse.

Seine bereits früher erwähnte Ungleichung

$$\int \frac{dQ}{T} > 0$$

hat Clausius in die Worte gefasst: Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Wir wollen nun folgenden Weg einschlagen. Zunächst werden wir das Wesen der irreversibeln Prozesse mit Hilfe unseres Schemas (Fig. 1) darlegen, und hieran anschliessend das Wachstum der Entropie bei solchen Vorgängen nachweisen.

Eine Potentialänderung in a (Fig. 1) ruft notgedrungen eine solche in b hervor. Es können nun sowohl in a mehrere Potentiale fallen, als in b mehrere steigen. Beschränken wir uns der Einfachheit halber zunächst auf je ein Potential sowohl in a als in b. Dann sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Die beiden Potentiale können gleichartig oder verschieden sein. Im ersten Falle ist der Prozess ein irreversibler, im zweiten Falle ein reversibler.

Zum speziellen Beweise dieser einfachen Unterscheidung wollen wir zunächst einige bekannte irreversible Vorgänge betrachten und an ihnen unsere Behauptung prüfen.

Wenn sich in a ein Körper abkühlt und dadurch ein anderer in b erwärmt wird, bis etwa Temperaturgleichgewicht eintritt, so liegt ein sehr bekanntes Beispiel eines irreversiblen Prozesses vor. In der That haben in unserem Schema Änderungen derselben Potentiale stattgefunden.

Betrachten wir Fig. 2, S. 564, wo ein Gas sich ausdehnt, ohne jegliche äussere Arbeit zu leisten. Das Resultat ist, dass der Druck in v_1 fällt und das gleiche Potential in v_2 steigt. Der Prozess ist nicht umkehrbar.

Dehnt sich ein Gas aus, wobei es einen gewissen Druck überwindet, so ist der Vorgang bekanntlich umkehrbar, wenn dieser Druck nur

um ein Differential vom Gasdruck verschieden ist. Ist der Unterschied *ab* ein endlicher, so liegt ein nicht umkehrbarer Prozess vor.

Betrachten wir diesen Fall mit Hilfe der Fig. 5. In beiden Cylindern I und II herrscht in dem durch den beweglichen Stempel bei 1 abgeschlossenen Volumen v der gleiche Gasdruck p. Bei I lastet aber auf dem Stempel das Gewicht M, dessen Druck $(p - dp)$ entspricht, während in II das kleinere Gewicht m auf dem Stempel ruht, und daher nur den Druck p_1 ausübt, wobei $p > p_1$. In beiden Cylindern wird nun der Stempel um eine unendlich kleine Strecke fortgeschoben, bis er in die punktierte Stellung bei 2 gelangt. Dadurch ist im Volumen v der Druck p gefallen. Die dabei frei gewordene Energie hat die Gewichte M und m gehoben. Weshalb ist nun, wie bekannt, der Prozess in I reversibel, in II aber irreversibel?

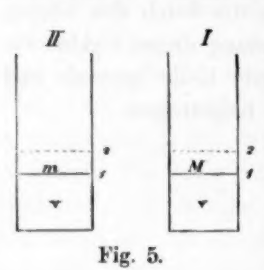


Fig. 5.

Die Antwort erhält man durch Betrachtung des Volumelements zwischen 1 und 2. Bei I ist der Druck in demselben während des ganzen Vorgangs $(p - dp)$, es hat also keinerlei Druckänderung stattgefunden. Bei II herrscht in dem Raume der Druck p_1 und steigt durch den Prozess bis nahe an p.[1]) Die Potentialänderung in v hat also in I eine verschiedene Potentialänderung hervorgebracht, während in II zum Teil dasselbe Potential, nämlich p, gestiegen ist. Dieser Teil ist aber irreversibel. Wächst m bis M, so nähert sich der Prozess in II mehr und mehr einem reversibeln. Wird m immer kleiner und schliesslich gleich Null, so liegt der in Fig. 2 S. 36 besprochene rein irreversible Vorgang vor. Unter rein irreversiblen Vorgängen sind, wie leicht ersichtlich, jene gemeint, wo neben den beiden gleichen Potentialen in a und b überhaupt keine anderen auftreten. Als teilweise irreversibel wären jene Prozesse zu bezeichnen, bei denen in a und b (Fig. 1), abgesehen von anderen, eine oder mehrere Potentiale dieselben sind.

Man erkennt hiernach den Zusammenhang des Carnotschen Kreisprozesses mit unseren Vorstellungen. Auf den beiden Adiabaten gleichen die Vorgänge ganz dem Cylinder I. Auf den beiden Isothermen muss

[1]) Dadurch, dass ich auf dem Stempel Gewichte und keine Gasdrucke wirken lasse, entsteht der scheinbare Einwand, dass vor der Operation im Volumelement (12) überhaupt kein Druck geherrscht hat. Man beachte aber, dass sich dieser Druck während der Bewegung des Stempels nach und nach im ganzen Raum eingestellt hat.

die Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmereservoir und dem Körper unendlich klein sein, weil eben die eintretende Wärme keinerlei Temperaturerhöhung hervorbringen darf. Thäte sie dies, dann wäre der Prozess irreversibel.

Als eine weitere Klasse von irreversibeln Vorgängen sind nach den gegenwärtigen Anschauungen jene Prozesse zu betrachten, bei denen Wärme durch Reibung hervorgerufen wird. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Wir brauchen doch bloss die Wärme mit der absoluten Nulltemperatur in Berührung zu bringen, um den ursprünglichen Zustand vor der Bewegung wieder hervorzubringen. Ich sehe nicht ein, weshalb wir nicht wenigstens theoretisch über die absolute Nulltemperatur verfügen könnten, wenn wir fortwährend andere Nullpotentiale als feste Wände, leere Räume, elektrisches Nullpotential u. s. f. anwenden, um die betreffenden Energieformen ganz in Wärme umzusetzen. Ich meine daher, dass wir keinen Grund haben, die sogenannten „reibungsähnlichen Vorgänge“ als irreversible aufzufassen.

Wir definierten die nicht umkehrbaren Vorgänge mit Hilfe unseres Schema (Fig. 1) als solche, bei denen ein und dasselbe Potential in a sinkt und in b steigt. Solche Prozesse finden statt, wenn die Potentiale ungleiche Höhe besitzen, und endigen, wenn dieselben sich ausgeglichen haben. Es befinde sich z. B. in beiden Vierecken derselbe Wärmeinhalt C, die Anfangstemperaturen seien T_1 und T_2, wobei $T_1 > T_2$ und die gemeinschaftliche Endtemperatur T. Dann muss nach dem Energiegesetz

$$C(T_1 - T) = C(T - T_2)$$

sein.

Zerlegen wir die Temperaturdifferenz $(T_1 - T)$ und die ihr gleiche $(T - T_2)$ in eine sehr grosse Zahl unendlich kleinerer Temperaturdifferenzen ΔT, so entspricht einem jedesmaligen Fallen von C um ΔT in a ein Ansteigen des C um ΔT in b. Dividieren wir aber die beiden Reihen der $C\Delta T$ jedesmal durch die absolute Höhe der Temperatur, so muss offenbar die Summe dieser Quotienten für a kleiner sein als für b, weil die Temperaturen und mit ihr auch die Zahl, welche ihre Grade angiebt, in a immer höher ist, und erst beim erreichten Gleichgewicht für beide Vierecke dieselbe wird; es ist daher

$$\sum_{T_2}^{T} \frac{C\Delta T}{{}_N T} - \sum_{T_1}^{T} \frac{C\Delta T}{{}_N T} > 0.$$

Dieser Satz ist mit der Clausiusschen Entropieformel identisch, denn die Differenz links stellt die Entropiezunahme des Systems dar.

Hieran anschliessend wollen wir nun den Nachweis führen, dass

die Entropiezunahme für irreversible Prozesse aller Art gilt. Wir müssen nur der „Entropie“ eine erweiterte Bedeutung geben, um sie für Energieformen aller Art anwendbar zu machen. Dazu dient die Bemerkung, dass alle Potentiale eine gewisse Richtung besitzen. Die verschiedenen Punkte ihrer Skala werden durch Zahlen bezeichnet, wobei es auf das Mass der Zählung, also auf die Einheit des Potentials gar nicht ankommt. Wo immer also irreversible Prozesse wie der oben geschilderte vorkommen werden, wo ein Potential fällt und das gleiche steigt, bis Gleichheit eingetreten ist, wird ein der Entropie analoger Ausdruck, für das ganze System betrachtet, wachsen müssen. Denn die Ziffern, welche die Skalen der Potentiale bedeuten (die $_Np$), liegen in *a* durchweg höher als in *b*, weil sie erst am Schlusse gleich werden, und zwar ist dies ersichtlicherweise unabhängig vom Massstab der Skala. Es wird daher immer

$$\int_{p_2}^{p} \frac{dE}{_Np} - \int_{p_1}^{p} \frac{dE}{_Np} > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wobei dE ein übergegangenes Energiedifferential, p_1, p_2 und p die beiden Anfangs- und das gemeinsame Endpotential darstellt, während $_Np$ wieder eine unbenannte Zahl ist und die absolute Höhe des Potentials bei jedem Energiedifferential oder, wenn man will, die Nummer der Isopotentialkurven bedeutet. Dies ist die erweiterte Clausiussche Entropieformel, welche letztere für den speziellen Fall der Wärmeenergie und des Temperaturpotentials aufgestellt worden ist. In Worte gefasst lautet die Verallgemeinerung:

Die Entropien der Welt streben einem Maximum zu.

Es will also nicht bloss überall gleiche Temperatur herrschen, sondern alle Räume streben auch nach gleichem Druck, die ganze Oberfläche nach gleicher Spannung, alle Elektrizität nach gleichem Potential u. s. f.

Wir können unsere Betrachtungen nun auch auf den komplizierteren Fall ausdehnen, dass in *a* und *b* sich mehrere Potentiale ändern. Sind sie alle verschieden, so ist der Prozess sicher reversibel. Kommt ein Potential in beiden gemeinschaftlich vor, so ist der Vorgang ein irreversibler, wenn alle Werte des Potentials in *b* tiefer liegen als in *a* oder umgekehrt. Liegen die einen Potentialwerte ganz innerhalb der anderen Skala, so heben sie sich gegenseitig auf, der Prozess ist reversibel. Decken sich die Potentialskalen zum Teil, so ist der Prozess irreversibel, wegen des nicht zur Deckung gelangten Stückes. Die Begründung dieser Sätze ergiebt sich aus der allgemeinen Entropieformel (7). Zugleich gewinnen wir ein Kriterium über die Reversibilität

irgend eines Vorganges. Hierzu brauchen wir bloss alle gefallenen Potentiale einerseits und alle gestiegenen andererseits zu vereinigen und die etwa in beiden vorhandenen derselben Art auf ihre Deckung zu untersuchen[1]). Natürlich ist damit nicht immer auch die praktische Durchführbarkeit behauptet.

Ein Rückblick auf den bisherigen Inhalt dieses Kapitels ergiebt, dass wir mit Hilfe des Wärmeinhaltes ein Bild zunächst reversibler Vorgänge gewannen. Hierbei bemerkten wir, dass Clausius mit Hilfe der Entropiefunktion zu einer anscheinend ganz gleichen Formel gelangt war. Ein Vergleich der Entropie mit dem Wärmeinhalt ergab die Verschiedenheit beider Grössen trotz ihrer äusseren Ähnlichkeit. Ein Wärmeinhalt ist eine Wärme dividiert durch eine Temperatur, während die Entropie eine Wärme dividiert durch eine blosse Zahl darstellt. Dieser Unterschied tritt besonders in irreversibeln Prozessen hervor. Für dieselbe wurde ebenfalls mit Hilfe des Schemas eine anschauliche Vorstellung gewonnen. Insbesondere wurde dadurch das Wachstum der Entropie für irreversibele Prozesse aller Art einleuchtend, und die Entropie gewann eine Begriffserweiterung auf die übrigen Energieformen.

Nach dieser kurzen Zusammenfassung wollen wir die Resultate zu einer weiteren Diskussion verwerten. Es war unsere Aufgabe, den zweiten Hauptsatz eingehend zu betrachten, um sein Prinzip möglichst scharf hervortreten zu lassen. Dazu haben wir einer Besprechung unterzogen:

1) den zweiten Hauptsatz in seiner gewöhnlichen Fassung;
2) den Grundsatz von Clausius;
3) den analytischen Ausdruck für reversibele und
4) den für irreversibele Prozesse.

1) erwies sich als unhaltbar. Der von Clausius ausgesprochene Gegensatz zwischen Wärme und Arbeit existiert nicht[2]).

---

[1]) Die Differenz der Energiemengen derselben Art, welche nicht zur Drehung gelangen, ist die „kompensierte Verwandlung“ von Clausius. Der Rest bleibt „unkompensiert“.

[2]) Einen anderen Unterschied zwischen Wärme und mechanischer Energie hat H. v. Helmholtz (Wissenschaftliche Abhandlungen II, S. 972) eingeführt. Er nennt erstere „ungeordnete Bewegung“, weil die Bewegung jedes kleinsten Teilchens keinerlei Art von Ähnlichkeit mit der seines Nachbarn zu haben braucht. „Lebendige Kraft, geordnete Bewegung“ dagegen ist unsere kinetische Energie, bei der die Geschwindigkeitskomponenten der bewegten Massen als differenziierbare Funktionen der Raumkoordinaten angesehen werden können. Da sich diese Unterscheidung niemals mit meinen Ausführungen kreuzt, unterlasse ich es sie in unsere Betrachtungen einzuziehen.

2) erfuhr eine Ausdehnung auf die übrigen Energieformen.

3) diente um die Übereinstimmung der Clausiusschen Formeln mit denjenigen zu erweisen, welche sich unmittelbar vermöge der Energiedefinition aus unserem Schema ergeben. Es wurde gezeigt, dass diese Formel nicht der Wärme allein zukommt, sondern auf alle Energieformen anwendbar erscheint. Die Definition der Entropie zeigte

4) dass dieselbe ebenfalls allen Energieen gemeinschaftlich zukommt.

Nach dieser Analyse stehen wir vor der Frage: Was bleibt vom zweiten Hauptsatz übrig? Die isolierte Stellung der Wärme ist es nicht. Die reversibeln Prozesse werden durch die blosse Definition der Energie veranschaulicht, ihre analytischen Ausdrücke sind nur eine Form des Energieprinzips, angewandt auf den Vorgang in dem Schema. Der Grundsatz, dass Energie ohne Mitwirkung einer andern nur von Orten höherer Potentiale auf solche niederer übergeht, welcher Satz, wie wir zeigten, auch die Entropieungleichung für irreversible Prozesse einschliesst, scheint allerdings ein neues Prinzip zu enthalten. Dies ist aber nicht etwa jener Grundsatz, denn dieser wird wieder durch die blosse Definition der Energie gegeben. Es wäre dies vielmehr die Thatsache, dass Potentiale gleicher Art das Bestreben zeigen, sich auszugleichen. Es erscheint mir aber unmöglich, diese fundamentale Wahrheit als das Prinzip des zweiten Hauptsatzes aufzustellen. Schwerlich hat sie in dieser Fassung Clausius oder Sir William Thomson vorgeschwebt, welchen wir die beiden meistgebrauchten — im übrigen auf dasselbe hinauslaufenden — Fassungen des zweiten Hauptsatzes zuerkennen müssen. Zwar verdanken wir diesen beiden Männern Begriffe, in welchen jenes Streben zum Ausdruck kommt, nämlich „das Wachstum der Entropie" und „dissipation of energy", welche beide bei irreversibelen Prozessen eintreten. Man beachte aber, dass diese beiden Behauptungen eines weiteren Studiums bedürfen, welche leicht ihren Charakter gänzlich verändern können. Da nämlich — um beim Clausiusschen Satze zu bleiben — die Wärme nunmehr den anderen Energieformen gleichwertig ist, müssen wir von einem Wachstum aller Entropien sprechen. Um das Resultat dieser gemeinsamen Pendenzen vorauszusagen, ist aber die Kenntnis aller Potentialrelationen notwendig, und man ersieht sofort, wie wenig Allgemeines sich zur Zeit darüber aussagen lässt. Die Definition der Entropie zeigt, dass man mit Unrecht diesem Begriff bisweilen eine geheimnisvolle Bedeutung beilegte. Das Wachstum der Entropien ist eine rein algebraische Eigentümlichkeit, welche, wie gesagt, darauf zurückzuführen ist, dass wir zur Bezeichnung des Potentialgrades unsere Zahlenreihe verwenden. Dass zwei Potentiale mit-

einander in Berührung aufeinander einwirken, woraus wieder (vermöge des Satzes vom zureichenden Grunde) mit Notwendigkeit folgt, dass diese Wirkung nur bei erreichtem Gleichgewicht aufhören kann, ist die Ursache alles Lebens und aller Veränderung. Ohne die gegenseitige Beeinflussung zweier verschiedener Potentiale wäre die Welt tot, und wir vermöchten nichts von der Aussenwelt zu erfahren, deren Kenntnis bloss durch Potentialdifferenzen zu uns dringt. Aus dieser Thatsache entspringt daher nicht bloss der „zweite Hauptsatz“, sondern unser ganzes Leben und mit ihm Bewusstsein und alle Erkenntnis.

Bleibt somit bei irreversibelen Prozessen für die „Prinzipien“ des zweiten Hauptsatzes nichts übrig, so ist es ganz und gar ungerechtfertigt, ihn fort und fort bei reversibelen Vorgängen anzuwenden, wo er doch nichts aussagt, als das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Die reversibelen Vorgänge bilden den Hauptbestandteil unserer Lehrbücher der Thermodynamik und der Carnotsche Cyklus bildet seit James Thomson und Kirchhoff ein treffliches Hilfsmittel zur Entdeckung neuer Wahrheiten auf dem Gebiete der Physik und der Chemie. Es ist aber gar kein Wunder, dass man alles mit Hilfe des „zweiten Hauptsatzes“ ableiten kann, derselbe ist eben nichts anderes als das Energieprinzip, und zwar in einer Form, wie sie natürlichen Vorgängen direkt angepasst werden kann. Die Gleichsetzung der zwei Energiemengen bei einem korrelativen Vorgang giebt uns, falls die Energieen durch ihre beiden Faktoren ausgedrückt werden, eine Potentialrelation, und eine jede solche stellt ein Gesetz dar. Hier ist aber für einen zweiten Hauptsatz kein Raum vorhanden.

Es muss also nachdrücklich betont werden, dass, wie fruchtbar sich auch die Thermodynamik erweist, in ihren bisherigen Prinzipien Unklarheit und Verwirrung herrschen, welche eine Neugestaltung vornehmlich dieses, daneben aber auch der anderen Kapitel der Energetik wünschenswert machen.

Anhang.

Herr Prof. E. Mach in Prag machte mich vor einigen Monaten gesprächsweise darauf aufmerksam, dass er sehr ähnliche Ideen bereits vor 20 Jahren in seiner Abhandlung: „Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit, Prag 1872“, entwickelt habe. Ich konstatiere mit Vergnügen die Priorität dieses Gelehrten und lasse hier die betreffenden Stellen folgen:

S. 24. „Hätte Jemand ein Vergnügen daran, sich auch heute noch die Wärme als Stoff zu denken, so könnte man ihm diesen unschuldigen Spass immerhin gestatten. Er brauchte ja nur zu denken, dass das-

jenige, was wir Wärmemenge nennen, das Potential eines Stoffes sei, dessen Menge unverändert bleibt, während das Potential sich ändert. In der That würden wir nach der Analogie der übrigen physikalischen Bezeichnungen viel besser Wärmepotential als Wärmemenge sagen."

„Durch diese Überlegung verschwindet das Eigentümliche des zweiten Hauptsatzes, und ich habe an einem andern Orte gezeigt, dass man denselben sofort auf elektrische und andere Erscheinungen anwenden kann, wenn man an die Stelle der Wärmemenge das Potential, an die Stelle der absoluten Temperatur die Potentialfunktion setzt."

Der Hinweis bezieht sich auf eine Stelle in der Prager Zeitschrift Lotos, Februar 1871:[1])

„Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie lässt sich bekanntlich für einen einfachen Fall durch die Gleichung ausdrücken

$$-\frac{Q}{T} + Q'\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) = O,$$

in welcher Q die bei der absoluten Temperatur T in Arbeit übergegangene Wärmemenge, Q' die gleichzeitig von der höheren Temperatur T auf die Temperatur T_1 gesunkene Wärmemenge bedeutet.

Es liegt nun die Bemerkung nahe, dass sich dieser Satz nicht auf die Wärmeerscheinungen beschränkt, sondern auch auf andere Naturerscheinungen übertragen lässt, wenn man an die Stelle der Wärmemenge das Potential des bei der Erscheinung wirksamen Agens, an die Stelle der absoluten Temperatur aber die Potentialfunktion setzt.

Dieser Satz lässt sich dann so aussprechen:

Wenn ein gewisser Potentialwert P eines Agens auf dem Potentialniveau V in eine andere Form übergeht (z. B. wenn das Potential einer elektrischen Entladung sich in Wärme verwandelt), so sinkt gleichzeitig ein anderer Potentialwert P_1 desselben Agens von dem höheren Potentialniveau V auf das niedere V'."

Muss daher Mach als der Erste betrachtet werden, der dem zweiten Hauptsatz seinen Boden zu entziehen versuchte, so ergeben die obigen Zeilen doch den Unterschied in unseren Auffassungen, deren wesentlichster darin besteht, dass bei Mach das „Wärmepotential", das von einem höheren Niveau auf ein niederes sinkt, noch immer eine Energiegrösse (oder Entropiegrösse) bleibt, welche einer Verwandlung in eine andere Energieform fähig ist.

Des weiteren ersehe ich aus Clausius und Rühlmann, dass auch Zeuner in den ersten Auflagen seiner Thermodynamik die Entropie

[1]) Seite 54 der Abhandlung.

geradezu als Wärmegewicht betrachtet hat, welches von höherer auf niedere Temperatur fallend Arbeit bietet. Aus unseren früheren Auseinandersetzungen ist ersichtlich, dass bei reversibeln Prozessen dieser Vergleich durchführbar ist. Bei irreversibeln aber wächst die Entropie und der Vergleich wird hinfällig. Ich bringe diese Bemerkung nur, um wiederum zu zeigen, wie sich immer wieder das Bedürfnis geltend machte, auf die ursprüngliche, anschauliche Fassung Carnots zurückzugehen.

Durch ein Referat in der Zeitschrift für physikal. Chemie[1]) bin ich endlich vor wenigen Wochen auf ein Buch von Georg Helm: Die Lehre von der Energie historisch-kritisch entwickelt. Nebst Beiträgen zu einer allgemeinen Energetik, Leipzig 1887, aufmerksam gemacht worden. Mit ausdrücklichem Hinweis auf die schon von Maxwell, Zeuner und Mach betonte analytische Gleichartigkeit der verschiedenen Energieformen sucht auch Helm die Notwendigkeit der Zerlegung der Energie in ihre beiden Faktoren darzuthun, wobei ihm aber die Bedeutung des Inhaltsfaktors entgeht. Er nennt „Intensität“, was ich mit „Potential“ bezeichne, während der „Inhalt“ bei ihm als „Quantitätsfunktion“ auftritt. Ich kann hier auf dieses interessante Werk nicht näher eingehen, zumal meine Anschauungen völlig unabhängig von Helm sind und einen ganz verschiedenen Ausgangspunkt besitzen. Manch hier gesagtes findet sich bei Helm wieder, wenn man die obigen Ausdrücke miteinander vertauscht. Nur will ich bemerken, dass bei Helm in der Wärmelehre die „Quantitätsfunktion“ wieder eine Entropie und kein Inhalt ist. Dadurch ist die Quantitätsfunktion bei den Körpern variabel, und Helm muss der Wärme doch wieder eine Ausnahmestellung einräumen (S. 63).

Eine Broschüre von B. Wronsky: Das Intensitätsgesetz und die Gleichartigkeit der analytischen Formen in der Lehre von der Energie, Frankfurt a. O. 1888, sucht die Helmschen Ideen dem Elementarunterricht zugänglich zu machen. Sie enthält nichts prinzipiell Neues, ausser einem verfehlten Versuche, die Konstanz der Quantitätsfunktion bei der Wärme zu retten (S. 21). Beachtenswert ist folgende Stelle, welche beweist, wie wünschenswert es war, den Unterschied zwischen Entropie und Wärmeinhalt schärfer zur Geltung zu bringen: S. 23: „. . . Wird Quantität . . . geschaffen oder ein Teil der bereits vorhandenen nur auf eine höhere Intensität gebracht? Für letzteres spricht der Schluss des Helmschen Gesetzes, der von den Umkehrungen handelt. Doch ist meines Erach-

[1]) Daselbst 7, 239.

tens darin nicht die absolute Abweisung der Möglichkeit enthalten, dass Energieverwandlungen auch dadurch zustande kommen können, dass Quantität der einen Form verschwindet und in einer andern erzeugt wird."

Eine Schrift von F. Wald: Die Energie und ihre Entwertung. Studien über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1889, hat es sich im zweiten Teile zur speziellen Aufgabe gemacht, den zweiten Hauptsatz ohne höhere Mathematik verständlich zu machen und einen Einblick in seine „logische Notwendigkeit" zu gewähren. Da auch Wald die Wärme als eine qualitativ von den anderen verschiedene Energieform betrachtet, so dringt er trotz seiner Bemühungen nicht recht durch. In gewisser Hinsicht streift er unsere Ideen, indem er den Nutzen einer ursprünglichen Grösse $\frac{Q}{T}$ auseinandersetzt. Er betrachtet die Wärmemengen, welche bei reversibelen Prozessen die Carnotsche Maschine bei verschiedenen Temperaturen verlassen.

S. 72: „Es lag daher nahe, die Werte:

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$$

mit einem besonderen Namen zu belegen und mit ihnen so zu rechnen, als wären sie eine ursprünglich gegebene und nicht erst aus zwei anderen zu berechnende Grösse."

Er gebraucht dann $\frac{Q}{T^0_{1^0}}$, also die Wärme, welche bei der übrigens beliebigen Temperatureinheits-Isotherme die Maschine verlässt, und welche er „reduzierte Wärmemenge" nennt, zur besseren Erläuterung der Entropie.

Eine Anwendung der beiden Energiefaktoren nebst einer erstaunlichen Fülle von Resultaten verdanken wir dem Amerikaner J. Willard Gibbs, worüber im nächsten Kapitel die Rede sein wird.

IV. Die Gleichgewichtsbedingungen.

Neben den allgemeinen Begründungen über die Anwendbarkeit des Energieinhalts will ich hier noch bei einem speziellen Fall kurz nachweisen, wie sein Gebrauch leicht zu einigen wichtigen, im übrigen bereits vollständig bekannten Konsequenzen führen kann.

Betrachten wir der Einfachheit halber zunächst ein homogenes System, in dessen Teilen überall die gleichen Potentiale p_1 p_2 p_3 ... herrschen. Dann ist die Gesamtenergie desselben

$$U = \iota_1 p_1 + \iota_2 p_2 + \iota_3 p_3 + \dots \quad (1)$$

wobei ι_1 ι_2 ι_3 die betreffenden Inhalte darstellen.

Halten wir sämtliche Potentiale bis auf das erste konstant, während dieses etwa durch Berührung mit einem anderen gleicher Art sinkt, so können wir dem System Energie entziehen. Das Maximum der so aus dem System zu gewinnenden Energie ist $\iota_1(p_1 - \underset{0}{p_1})$, wo $\underset{0}{p_1}$ den tiefsten für uns erreichbaren Punkt des Potentials p_1 darstellt. In ähnlicher Weise können wir vermittelst Sinkenlassen der anderen Potentiale aus dem System schliesslich die ganze Energie U gewinnen, respektive dieselbe auf einen als Null gedachten Anfangspunkt bringen. Die Grösse U ist demnach bis auf einen konstanten Wert (Grösse desselben für die Nullpotentiale) eindeutig durch ihren Zustand, d. h. durch die Höhe ihrer Potentiale und durch die Masse des Systems bestimmt.

Zieht die Änderung eines Potentials die eines oder mehrerer mit sich, so kann bei der Untersuchung dieser Bezeichnungen bisweilen die erhebliche Vereinfachung eintreten, dass alle anderen Potentiale ungeändert bleiben. Man kann dann aus der obigen Gleichung auf der rechten Seite die ihnen entsprechenden Glieder einfach weglassen und ihre Energiemengen in den Nullwert von U versetzt denken.

Ich habe schon früher bemerkt, dass wir gewisse Potentialänderungen, wie Geschwindigkeitsänderungen, Hebung von Gewichten etc. als äussere Arbeit betrachten. Wir können somit aus einem System äussere Arbeit gewinnen, wenn wir die betreffenden Potentiale auf Null sinken lassen, und die Arbeitsfähigkeit des Systems ist um so grösser, je höher diese Potentiale sind. Voraussetzung ist wieder, dass die anderen Potentiale konstant bleiben[1]).

Diesen speziellen Fall haben H. v. Helmholtz[2]) und Sir William Thomson behandelt. Das konstant bleibende Potential ist die Temperatur, während die Summe der übrigen Glieder in Gleichung (1) kurzweg von Helmholtz mit F, freie Energie, bezeichnet wird. Wir erhalten somit

$$U = \text{Wärmeinhalt} \times \text{Temperatur} + F \quad (2)$$

Und zwar sind unter F nur diejenigen Glieder zu verstehen, bei denen ein Potentialfall sogenannte äussere Arbeit leistet. Die Konstanz aller übrigen Potentiale ist stillschweigend vorausgesetzt.

---

[1]) J. R. Mayer nannte U „die innere Energie", Kirchhoff die „Wirkungsfunktion", C. Neumann anschaulich das „Kapital" des Systems.

[2]) Hermann v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1882. Wissenschaftliche Abhandlungen II, S. 958.

tens darin nicht die absolute Abweisung der Möglichkeit enthalten, dass Energieverwandlungen auch dadurch zustande kommen können, dass Quantität der einen Form verschwindet und in einer andern erzeugt wird."

Eine Schrift von F. Wald: Die Energie und ihre Entwertung. Studien über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1889, hat es sich im zweiten Teile zur speziellen Aufgabe gemacht, den zweiten Hauptsatz ohne höhere Mathematik verständlich zu machen und einen Einblick in seine „logische Notwendigkeit" zu gewähren. Da auch Wald die Wärme als eine qualitativ von den anderen verschiedene Energieform betrachtet, so dringt er trotz seiner Bemühungen nicht recht durch. In gewisser Hinsicht streift er unsere Ideen, indem er den Nutzen einer ursprünglichen Grösse $\frac{Q}{T}$ auseinandersetzt. Er betrachtet die Wärmemengen, welche bei reversibelen Prozessen die Carnotsche Maschine bei verschiedenen Temperaturen verlassen.

S. 72: „Es lag daher nahe, die Werte:

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$$

mit einem besonderen Namen zu belegen und mit ihnen so zu rechnen, als wären sie eine ursprünglich gegebene und nicht erst aus zwei anderen zu berechnende Grösse."

Er gebraucht dann $\frac{Q}{T^0_{1^0}}$, also die Wärme, welche bei der übrigens beliebigen Temperatureinheits-Isotherme die Maschine verlässt, und welche er „reduzierte Wärmemenge" nennt, zur besseren Erläuterung der Entropie.

Eine Anwendung der beiden Energiefaktoren nebst einer erstaunlichen Fülle von Resultaten verdanken wir dem Amerikaner J. Willard Gibbs, worüber im nächsten Kapitel die Rede sein wird.

IV. Die Gleichgewichtsbedingungen.

Neben den allgemeinen Begründungen über die Anwendbarkeit des Energieinhalts will ich hier noch bei einem speziellen Fall kurz nachweisen, wie sein Gebrauch leicht zu einigen wichtigen, im übrigen bereits vollständig bekannten Konsequenzen führen kann.

Betrachten wir der Einfachheit halber zunächst ein homogenes System, in dessen Teilen überall die gleichen Potentiale $p_1\ p_2\ p_3 \dots$ herrschen. Dann ist die Gesamtenergie desselben

$$U = \iota_1 p_1 + \iota_2 p_2 + \iota_3 p_3 + \ldots \quad (1)$$

wobei ι_1 ι_2 ι_3 die betreffenden Inhalte darstellen.

Halten wir sämtliche Potentiale bis auf das erste konstant, während dieses etwa durch Berührung mit einem anderen gleicher Art sinkt, so können wir dem System Energie entziehen. Das Maximum der so aus dem System zu gewinnenden Energie ist $\iota_1(p_1 - \underset{0}{p_1})$, wo $\underset{0}{p_1}$ den tiefsten für uns erreichbaren Punkt des Potentials p_1 darstellt. In ähnlicher Weise können wir vermittelst Sinkenlassen der anderen Potentiale aus dem System schliesslich die ganze Energie U gewinnen, respektive dieselbe auf einen als Null gedachten Anfangspunkt bringen. Die Grösse U ist demnach bis auf einen konstanten Wert (Grösse desselben für die Nullpotentiale) eindeutig durch ihren Zustand, d. h. durch die Höhe ihrer Potentiale und durch die Masse des Systems bestimmt.

Zieht die Änderung eines Potentials die eines oder mehrerer mit sich, so kann bei der Untersuchung dieser Bezeichnungen bisweilen die erhebliche Vereinfachung eintreten, dass alle anderen Potentiale ungeändert bleiben. Man kann dann aus der obigen Gleichung auf der rechten Seite die ihnen entsprechenden Glieder einfach weglassen und ihre Energiemengen in den Nullwert von U versetzt denken.

Ich habe schon früher bemerkt, dass wir gewisse Potentialänderungen, wie Geschwindigkeitsänderungen, Hebung von Gewichten etc. als äussere Arbeit betrachten. Wir können somit aus einem System äussere Arbeit gewinnen, wenn wir die betreffenden Potentiale auf Null sinken lassen, und die Arbeitsfähigkeit des Systems ist um so grösser, je höher diese Potentiale sind. Voraussetzung ist wieder, dass die anderen Potentiale konstant bleiben[1]).

Diesen speziellen Fall haben H. v. Helmholtz[2]) und Sir William Thomson behandelt. Das konstant bleibende Potential ist die Temperatur, während die Summe der übrigen Glieder in Gleichung (1) kurzweg von Helmholtz mit F, freie Energie, bezeichnet wird. Wir erhalten somit

$$U = \text{Wärmeinhalt} \times \text{Temperatur} + F \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Und zwar sind unter F nur diejenigen Glieder zu verstehen, bei denen ein Potentialfall sogenannte äussere Arbeit leistet. Die Konstanz aller übrigen Potentiale ist stillschweigend vorausgesetzt.

---

[1]) J. R. Mayer nannte U „die innere Energie“, Kirchhoff die „Wirkungsfunktion“, C. Neumann anschaulich das „Kapital“ des Systems.

[2]) Hermann v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1882. Wissenschaftliche Abhandlungen II, S. 958.

Hieraus folgen sofort die wesentlichsten Eigenschaften der „Freien Energie".

1) „Bei konstant bleibender Temperatur stellt F die Arbeitsfähigkeit des Systems dar." Das System ist dann im Gleichgewicht, wenn F ein Minimum ist, d. h. wenn die in ihm enthaltenen Potentiale nicht mit niedrigeren in Berührung stehen. Denn dadurch würde F noch kleiner werden[1]).

2) „Bei Konstanz der in F enthaltenen Potentiale darf Änderung der Temperatur mit keiner Arbeitsleistung verknüpft sein."

Mit anderen Worten, es besteht keinerlei Beziehung zwischen der Temperatur und den in F enthaltenen Potentialen, da beide sich unabhängig voneinander ändern können. Ich habe schon früher bemerkt, dass Änderung der Temperatur ohne jede sonstige Änderung uns zu der wahren spezifischen Wärme von Clausius oder zum Wärmeinhalt führt. Gleichzeitig habe ich die Frage berührt, ob wir für den Wärmeinhalt 1 oder 3 $\left[\frac{\text{Kalorien}}{\text{Temperaturgrade}}\right]$ setzen sollen. Dies hängt ganz davon ab, ob wir Temperatur und Druck als verschiedene Potentiale betrachten oder nicht. Sind nämlich diese beiden nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie aus derselben Ursache entsprungen, so repräsentiert bei konstantem Volum pv wegen $pv = \frac{2}{3} mn \frac{c^2}{2}$ immer $\frac{2}{3}$ der ganzen im Gase enthaltenen Energie $C_v T$. Für das Produkt: Wahre spezifische Wärme $\times$ Temperatur bleibt somit nur $\frac{1}{3} C_v T$. Da nun p und T immer parallel gehen, so kann man in Gleichung (1) in der That die beiden Temperatur und Druck enthaltenden Glieder rechts vereinigen zu $C_v T =$ Wärmeinhalt $\times$ Temperatur $+ pv$. Wohlbemerkt ist die Bedingung dieser Zusammenfassung konstantes Volum während der ganzen Operation.

Diese Bedingung hat P. Duhem[2]) später ausdrücklich formuliert, und nennt daher die „Freie Energie" „Thermodynamisches Potential bei konstantem Volum". Man beachte nun, wie Duhem ganz indirekt und unbewusst wieder zur ursprünglichen Gleichung (1) zurückkehrt, wo Druck und Temperatur als verschiedene Potentiale auftreten. Die Wärme, welche nur zur Temperaturerhöhung dient, ist, wie gesagt, $\frac{1}{3} C_v T$, und

[1]) Inwieweit diese Definition mit der v. Helmholtzschen übereinstimmt, soll bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher erörtert werden, wobei auch die Gleichung (2) $U = C.T + F$ eingehend mit der von v. Helmholtz aufgestellten $U = S.T + F$ ($S =$ Entropie) in Parallele zu setzen sein wird.

[2]) P. Duhem: Le potentiel thermodynamique. Paris 1886, S. 9.

wir erhalten sie daher durch Subtraktion von $pv = \frac{2}{3} nm \frac{c^2}{2} = \frac{2}{3} C_v T$ von $C_v T$.

Es ist daher

$$C_v T - pv = \text{Wärmeinhalt} \times \text{Temperatur}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Änderung der Temperatur keine Druckänderung hervorruft. Wir erhalten somit

$$U = C_v T + F \ldots\ldots (3) \quad (F = \text{Thermodynam. Potential bei konstantem Volum})$$

$$U = (C_v T - pv) + \Phi \ldots (4) \quad (\Phi = \text{Thermodynam. Potential bei konstantem Druck}).$$

Man überzeugt sich leicht, dass diese Gleichungen mit denen von Helmholtz und Duhem identisch sind. Nur wird dort von der Entropie gesprochen, welche ich hier durch den Wärmeinhalt ersetzte. Die beiden von Duhem in Betracht gezogenen und mit eigenen Namen belegten Potentiale sind offenbar nur ganz spezielle, wenn auch bisher wichtigsten Fälle. Wie die Konstanz der Temperatur und des Druckes, so kann auch die der anderen Potentiale vorausgesetzt werden, wobei zu beachten ist, dass die Konstantsetzung eines Potentials nur dann eine spezielle Betrachtung verdient, wenn zwischen demselben und anderen gewisse Relationen herrschen, wie es die Gasgleichung, die Gleichungen für den Peltiereffekt u. a. darstellen. Nur die genau bekannten Beziehungen zwischen Druck und Temperatur erklären den fast alleinigen Gebrauch der Freien Energie. Thatsächlich lassen sich ihr eine grosse Zahl ganz analoger Funktionen zur Seite stellen[1]).

Sir William Thomson[2]) führt den Begriff der „thermodynamic motivity" $\mathfrak{M}$ ein:

$$\mathfrak{M} = V + W.$$

W ist die Arbeit, die der Körper leisten kann, wenn er mit Hilfe einer thermodynamischen Maschine auf eine gewisse Temperatur T gebracht wird. V stellt die Energie dar, die man ihm bei der konstanten Temperatur T entzieht, wenn man alle seine Potentiale auf Null bringt. Daher ist die „motivity" nichts anderes als U, welches gegeben ist durch seine ursprüngliche Temperatur, die anderen Potentiale und seine Masse.

Kehren wir jetzt zur allgemeinen Gleichung zurück. Willard Gibbs hat sie zuerst in dieser respektive in einer ganz ähnlichen Fas-

---

[1]) Willard Gibbs hat einige solcher Funktionen aufgestellt.

[2]) Sir William Thomson: Phil. Magazine May 1879 citiert aus Mathematical and Physical Papers I, 456.

sung aufgestellt und sie mit dem Namen Fundamentalgleichung belegt. Dieser Name ist sehr bezeichnend, denn die Gleichung sagt überhaupt alles aus, was wir über den Körper wissen können. Wie ein Punkt im Raume vollständig bestimmt ist durch seine drei Koordinaten, so ist alles von einem Körper nur irgendwie Wissbare bekannt durch die Höhe seiner Potentiale und seine Masse. Die Glieder der rechten Seite 1 jener Gleichung stellen die vollständige naturwissenschaftliche Beschreibung irgend eines Gebildes dar. In seiner grossen und epochemachenden Abhandlung[1]) hat Gibbs Systeme betrachtet, welche inhomogener Natur sind, also etwa feste, flüssige und gasförmige Phasen enthalten. Dann formuliert er ausdrücklich den Satz, dass dieses System im Gleichgewicht ist, wenn in allen Teilen desselben Druck, Temperatur und die chemischen Potentiale (μ_1, $\mu_2 \ldots$) die gleichen sind[2]). Hier deckt sich Gibbs Definition des Potentials ganz mit der meinigen, dasselbe giebt mit einer Masse multipliziert eine Energie. So lautet eine Gibbssche Fundamentalgleichung

$$f(p, T, \mu_1, \mu_2 \ldots) = 0.$$

woraus wieder die vollständige Analogie der Grössen p, T, u_1, u_2 etc. hervorgeht, für welche ich den gemeinschaftlichen Namen „Potentiale" vorschlug. Diese Gleichung giebt eine Relation zwischen den in Betracht kommenden Potentialen. Eine andere, und zwar die eigentliche, Fundamentalgleichung giebt Gibbs in der Form

$$f(U, \eta, v, m_1, m_2 \ldots) = 0.$$

Dies ist die Gleichung . . . (1). Nur steht hier wieder Entropie statt Wärmeinhalt. Man erkennt im übrigen wieder die Analogie, die zwischen η, v und m_1, m_2 . . ., den Massen der chemischen Komponenten, herrscht. Sind doch, wie ich oben ausführte, die Massen nichts anderes als der chemische Inhalt. Es muss als ausserordentliches Verdienst von Gibbs bezeichnet werden, dass er als Erster die Teilung der Energie in ihre zwei Faktoren in grossem Umfange durchgeführt hat. Durch Einbeziehung und Zerlegung der chemischen Energie — deren Potentialfaktor für uns kaum mehr als eine Rechnungsgrösse ist — konnte er für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht ein weites Gebäude

[1]) Willard Gibbs, Transactions Connecticut Academy III.

[2]) Siehe auch Riecke, diese Zeitschr. 7, 98. Es ist also unrichtig mit Wronsky die Aufstellung dieses Satzes Helm zuzuschreiben. Wie schon früher hervorgehoben, folgt einfach aus der Thatsache, dass sich Potentiale bei verschiedenen Höhen beeinflussen, unmittelbar, dass diese Beeinflussung erst bei erreichter Gleichheit aufhören kann.

errichten, in welchem alle neueren experimentellen Forschungen sofort ihren Platz fanden und wohl noch auf Jahre hinaus finden werden. Die eminente Fruchtbarkeit seiner Anschauungen hat sich z. B. noch speziell darin gezeigt, dass mit ihrer Hilfe Planck[1]) und Riecke[2]) alle Gesetze für verdünnte Lösungen in einfachster Weise ableiten konnten.

V. Historische Schlussbetrachtung.

Die Thermodynamik von Clausius entsprang der Verbindung der Ideenreihen von Sadi Carnot und Julius Robert Mayer. Schon äusserlich tritt dies in der Zahl der Hauptsätze hervor. Der erste enthält das Äquivalenzprinzip, der zweite trägt den thermischen Eigentümlichkeiten Rechnung und bringt die von Carnot erkannte Rolle der Temperatur zur Geltung. Das Energieprinzip in seiner Allgemeinheit ist allein für weitere Betrachtungen unbrauchbar, zu ihm müssen neue Vorstellungen und Hypothesen treten. Es entsteht durch eine Abstraktion des Vorgangs, sagt über denselben aber nichts aus. Es ist ebensowenig imstande, für sich eine Physik zu schaffen, als das Gesetz von der Erhaltung der Materie die Mannigfaltigkeiten der Chemie wiedergiebt. Erst durch die Gliederung der Energie in ihre beiden Faktoren erhält das Prinzip Beweglichkeit und Leben. Frühzeitig erkennt Carnot in einem speziellen Falle die Bedeutung der Potentiale. Er spricht es aus, dass eine Energieverwandlung von einem Potentialfall begleitet sein muss. Ist ihm also die qualitative Seite des Vorgangs bereits klar, so läuft ihm in quantitativer Hinsicht ein Missverständnis unter. Sein „calorique“ fällt von höherer auf niedere Temperatur und erzeugt eine „puissance motrice“. Sicherlich ist dieselbe der Temperaturdifferenz und der Menge des „calorique“ proportional, wie es Carnot will. Aber er identifiziert ausdrücklich[3]) „chaleur“ und „calorique“, während doch das erste aus dem zweiten durch Multiplikation mit der Temperaturdifferenz entsteht. Seinem Bilde vom Wasserfall treu bleibend, nimmt er die Menge des „calorique“ als konstant an. Dies ist streng richtig. Für Carnot folgt daraus, dass auch die „chaleur“ in ihrer Quantität erhalten bleibt, wozu ihn die Vorstellungen seiner Zeit ohnedies führen. Dies ist falsch, und hier tritt Clausius an der Hand der Mayerschen Ideen berichtigend ein. Wärme und Arbeit sind Grössen gleicher Art, wo daher „puissance motrice“ entsteht, muss „chaleur“ verschwinden. Aber das Energie-

---

[1]) Planck, Wied. Ann. 32, 485.

[2]) Riecke, diese Zeitschr. 7, 97.

[3]) Sadi Carnot, Reflexions sur les puissances motrices du feu etc. Nachdruck Paris 1878, S. 8, Anmerkung.

prinzip trifft bloss den Begriff „chaleur" und lässt den des „calorique" unangetastet. Während es also genügt hätte, den Unterschied beider aufzuhellen, wird das anschauliche Bild Carnots gänzlich verlassen. Man schenkt dem „calorique" gar keine Beachtung mehr, die Energiegleichungen setzen Wärme und Energiemengen an. Doch diese sind zu allgemein, und zur spezielleren Behandlung muss ein Potential, die Temperatur, herbeigezogen werden. Demgemäss wird dieselbe von manchen Autoren[1]) geradezu als der integrierende Nenner der Energiedifferentialgleichungen benutzt. So kommt es, dass in den Integralen die Wärme Q niemals ohne den Nenner T auftritt, so dass bei den Endgleichungen stets von Grössen $\frac{Q}{T}$ und deren Beziehungen gesprochen wird. Es liegt also die Frage nahe, weshalb man nicht direkt von $\frac{Q}{T}$ ausgeht, da man doch schliesslich darauf zurückkommt, und nur von dieser Grösse, niemals aber von Q allein in den Integralgleichungen spricht. Der Wärmeinhalt — denn das ist offenbar das „calorique" — hat in der Hand Carnots schon frühzeitig dazu gedient, das Wesen der Wärmevorgänge zu erkennen, wozu seine unmittelbare Vergleichbarkeit mit einem wohlbekannten mechanischen Phänomen die Handhabe bot. Ich glaube, dass man wohl thun wird, zu diesem anschaulichen Analogon zurückzukehren. Zunächst lässt sich dasselbe, oder wird es sich bei allen Energieformen durchführen lassen, bei denen die dem „calorique" entsprechenden Begriffe, also Volumen, Elektrizität, Molekel etc., trotz des Energiebegriffes ihre Rolle spielen. Es ist dabei durchaus unnötig, dem „calorique" Stoffähnlichkeit zu verleihen, es genügt vollständig, ihn an Stoff, an Materie gebunden zu denken. Thatsächlich stellt er wie die ihm analogen Begriffe nur einen Zustand der Materie dar, und jede Potentialänderung bedeutet eine Zustandsänderung. Wollte man aber zum Zwecke didaktischer Anschaulichkeit von ihm als von einem Stoffe reden, so verdient er das mit mindestens gleichem Rechte wie die Energie selbst. Man liest häufig, der Fehler Carnots hätte darin bestanden, dass er die Wärme als Stoff betrachtet habe. Man kann aber Carnot nur vorwerfen, dass er die Verwandelbarkeit dieses Stoffes nicht erkannte. Denn gerade in unseren Tagen ist ja der Substanzbegriff der Energie ausdrücklich formuliert worden[2]),

[1]) z. B. Reech-Journ. de Liouville (2) 1, 54; v. Helmholtz Crelles Journ. für Mathematik 97, 117 und 129 u. a. a. O. Sir William Thomson: Mathematical and Physical Papers 3, 167.

[2]) Man sehe u. A. Tait: Energie und Materie. Ostwald, Grundriss S. 207, „. . . die Energie, welche in demselben Sinne eine reale Existenz besitzt wie die Materie."

was übrigens schon J. R. Mayer[1]) mit grosser Entschiedenheit ausgesprochen hat. Die mechanische Wärmetheorie hat somit selbst einen denkwürdigen Kreisprozess durchlaufen und ist wieder an der Stelle angelangt, von der sie die berühmten Versuche Graf Rumfords endgültig vertrieben zu haben schienen. Man erlaube mir aber die Bemerkung, dass, wenn auch das Energieprinzip kraft seiner überall erprobten Gültigkeit mit Recht zu einem naturwissenschaftlichen Dogma erhoben worden ist, die Versinnbildlichung dieses Gesetzes durch den Substanzbegriff der Energie keine glückliche, ja keine erlaubte genannt werden darf. Denn das Energieprinzip ist eine blosse Abstraktion von den Zustandsänderungen, und wir haben sicherlich nicht die Wurzel dieses Satzes erfasst, wenn wir in naiv anschaulicher Weise diese Beziehungen zu einer Substanz ausprägen[2]). Die Energie als Stoff macht das Gesetz von der Erhaltung derselben um kein Haar breit plausibler, ja bringt sie nur in eine unnötige Abhängigkeit von einer andern Hypothese, von der Erhaltung der Substanz. Als schwerwiegendster Einwand gegen den Substanzbegriff der Energie muss aber die stets mögliche Zerlegung derselben in zwei Faktoren betrachtet werden. Eine Substanz ist einheitlich und besteht nicht aus verschiedenen Dingen, wie die Energiesubstanz. Unsere Vorstellung sträubt sich übrigens gegen jeden Versuch, die Energie anschaulich machen zu wollen. Wo liegt die potentielle Energie zwischen Sonne und Erde? Worin besteht die kinetische Energie, die der Schleuder dem Stein überträgt? Und schliesslich ist es auch dem monistischen Zuge unseres Intellekts unmöglich, in der Annahme zweier letzter Ursachen etwas mehr als ein wissenschaftliches Provisorium zu erblicken.

---

[1]) J. R. Mayer, Briefe an Griesinger herausgegeben von Preyer: Und wenn es auf der Welt 64 Elemente giebt, nämlich Kalium, Natrium etc., so behaupte ich, es giebt ihrer 65, nämlich ausser ihnen noch die Kraft, welche wie diese weder erschaffen noch vernichtet werden kann.

(Ich citiere aus dem Gedächtnis.)

[2]) Vergl. die treffenden Bemerkungen von Mach in der oben erwähnten Abhandlung S. 24.

Amsterdam, Universitätslaboratorium. März 1890.

Über den toten Raum der Chloral-Soda-Reaktion.

Nach Versuchen von E. Budde und F. Neesen von

Dr. E. Budde
in Berlin.

Herr O. Liebreich hat in den letzten Jahren interessante Versuchsreihen über „tote Räume“ veröffentlicht. In derjenigen Abhandlung, auf welche hier zunächst Bezug genommen werden soll[1]), vertritt er die Ansicht, die toten Räume seien dadurch hervorgebracht, dass in der Nähe fester Wände und freier Oberflächen die Beweglichkeit der Moleküle behindert, und dass infolge dessen die Reaktion inhibiert sei.

Die beiden Reaktionen, welche Herr Liebreich vorwiegend behandelt hat, sind einerseits die zwischen Soda und Chloralhydrat, andererseits die zwischen Jodsäure und schwefliger Säure. Da die Erscheinungen bei beiden nicht in ganz gleicher Weise verlaufen, scheint es mir zweckmässig, sie vorerst voneinander zu trennen: die vorliegende Studie bezieht sich speziell auf die Reaktion zwischen Soda und Chloralhydrat. Bei dieser besteht die Erscheinung des toten Raumes darin, dass da, wo das Reaktionsgemisch an Luft grenzt, anscheinend kein Chloroform gebildet wird; über dem Chloroformnebel tritt eine eigentümlich geformte, klare Schicht auf, deren Tiefe von der Ordnung eines Millimeters ist. Diese klare Schicht ist der tote Raum.

Nach Herrn Liebreichs Ansicht ist in der klaren Schicht die Chloroformbildung verhindert, weil die Austauschfähigkeit der Moleküle in der Nachbarschaft der Oberfläche beschränkt ist. Nach ihm müsste man also annehmen, dass eine freie Oberfläche imstande sei, die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle auf eine Entfernung von der Ordnung eines ganzen Millimeters hin zu beschränken. Nun kennt die Physik allerdings eine besondere Oberflächenschicht an der Grenze

---

[1]) O. Liebreich, Berl. Sitzungsber. 1889, S. 169—197. Diese Zeitschr. 5, 529—558, 1890. Der Leser wird gebeten, zum Folgenden die Figuren dieser Abhandlung zu vergleichen.

einer Flüssigkeit, aber alle bisher beobachteten Thatsachen führen zu der Annahme, dass ihre Dicke nur von der Ordnung einer molekularen Wirkungssphäre ist; auch kann man nach den neueren Versuchen von Lord Rayleigh [1]) nicht einmal mehr behaupten, dass diese Oberflächenschicht durch besondere Viskosität ausgezeichnet sei. Herrn Liebreichs Ansicht involviert also die Annahme einer ganz neuen Klasse von Oberflächenkräften, die sich durch besondere Grösse ihres Wirkungsradius auszeichnen; und wer eine solche statuiert, dem fällt die Last des Beweises zu, dass die beobachteten Erscheinungen sich nicht ohne das neue Hilfsmittel erklären lassen. Es scheint mir nun, als sei dieser Beweis von Herrn Liebreich nicht vollständig erbracht, und ich will meinerseits den Beweis antreten, dass die wesentlichen Erscheinungen des toten Raumes bei der Chloral-Soda-Reaktion sich mit den bereits bekannten Thatsachenkreisen in Übereinstimmung befinden.

§ 1. Die Form der toten Räume. Speziell bei der Chloral-Soda-Reaktion kann, wie Herr Liebreich gezeigt hat, der tote Raum sehr auffallende Formen annehmen, die wohl auf den ersten Blick die Meinung erregen mögen, es handle sich beim toten Raum um eine ganz eigenartige Erscheinung, zu deren Charakteristik eben diese bemerkenswerten Gestalten gehören. Als Beispiele erwähnen wir zunächst die Figuren 1, 5, 11, 12, 17, 18 und 19 der Liebreichschen Abhandlung.

Indessen diese anscheinend so verwickelten Formen lassen sich durch eine einzige Bemerkung auf ein altbekanntes Gesetz reduzieren: Die Unterfläche des toten Raumes macht mit dem Glase des Gefässes in allen Fällen einen konstanten Randwinkel von ungefähr 150°. Man braucht die oben bezeichneten Figuren nur anzusehen, so erkennt man in ihnen sofort dieses durchgehende Gesetz und damit auch die Genauigkeit der Liebreich'schen Zeichnungen. Zwei Ausnahmen sind vorhanden. Die eine ist nur scheinbar; sie findet sich da, wo der tote Raum dicht unter der halbkugeligen Kuppe eines umgekehrten Probiergläschens oder eines ähnlich geformten Gefässes entsteht; Beispiel die Figur 3 der zitierten Abhandlung. Hier ist der Randwinkel des toten Raumes anscheinend nahe 170°. Das ist aber offenbar ein rein optischer Effekt, dessen Zustandekommen man sich durch die einfachste Betrachtung über den Gang der Strahlen klar machen kann: der tote Raum erscheint, wie jeder andere Gegenstand unter den gleichen optischen Bedingungen, verschmälert, der Randwinkel seiner Unterfläche also zu gross. Wir werden also annehmen dürfen,

[1]) Lord Rayleigh, Nature 42, 282 und 578.

dass auch in diesem Falle der Randwinkel dem oben angegebenen Gesetze folgt.

Eine wirkliche Ausnahme von demselben bildet dagegen Herrn Liebreichs Figur 9. Seine Figur 8 stellt den toten Raum in einem prismatischen Gefäss dar, dessen Kante auf der linken Seite bei *aa* liegt und einen ziemlich grossen, in der Abhandlung nicht angegebenen Winkel hat; Figur 9 giebt denselben bei einem Prismenwinkel von 9 bis 15°. In Figur 8 zeigt die Unterfläche des toten Raumes links eine kräftige Depression, welche vollständig dem Gesetz des konstanten Randwinkels entspricht (Quecksilber unter Wasser würde eine ganz ähnliche Begrenzung haben wie der Chloroformnebel in Figur 8). In Figur 9 dagegen zieht sich die Unterfläche des toten Raumes aufwärts und macht mit der Prismenkante einen spitzen Winkel. Es ist nun schon an sich sehr unwahrscheinlich, dass eine Erscheinung, die sich bei grossem Prismenwinkel so auffallend ausprägt, wie die Depression in Figur 8, bei kleinem Prismenwinkel sich umkehren soll, statt sich stärker auszuprägen. Bei wiederholten Versuchen mit prismatischen Gefässen, deren Winkel etwa 3 bis 4° betrug, ist es mir denn auch nie gelungen, eine Spur von dem in Fig. 9 dargestellten Aufsteigen des Chloroformnebels wahrzunehmen; vielmehr wuchs dabei die Depression der untern Grenze so stark, dass sie sich hinter dem Chloroformnebel des Gefässes *B* der nähern Beobachtung entzog. Angesichts der Genauigkeit, mit welcher Herr Liebreich seine Beobachtungen beschrieben hat, zweifle ich nicht daran, dass seine Figur 9 nach einer thatsächlich vorhandenen Erscheinung gezeichnet ist; ich glaube aber, das Bild ist entweder durch eine von den Störungen entstanden, welche bei Kapillaritätsversuchen so leicht eintreten, oder es stammt aus der Anfangsperiode einer ziemlich schnell verlaufenden Reaktion, und ist in einem Augenblick genommen, wo der tote Raum noch nicht seine stationäre Gestalt besass. Bei dieser ist, soweit meine Beobachtungen reichen, auch bei Prismen mit kleinem Winkel die Unterfläche des toten Raumes an der Prismenkante nicht gehoben, sondern sehr stark deprimiert. Hiernach glaube ich, die Figur 9 ausser Betracht lassen zu sollen.

Dann ist die Form des toten Raumes sofort durch die Konstanz des Randwinkels als ein Kapillaritätsphänomen charakterisiert, und das Auftreten eines solchen an der Oberfläche des Chloroformnebels liefert den Beweis für die physikalisch interessante Thatsache, dass Emulsionen einen besonderen Kapillaritätskoeffizienten, also eine besondere mittlere Oberflächenspannung besitzen. Diesem Satz ordnen sich denn auch die noch übrigen charakteristischen Figuren 28

und 29 der Liebreichschen Abhandlung unter. Wer mit Kapillaritätserscheinungen vertraut ist, dem leuchtet dies ohne weiteres ein; hier sei nur darauf hingewiesen, dass Wasser auf Quecksilber bei ähnlichen Mengenverhältnissen sehr nahe dieselben Gestalten bilden würde, welche der tote Raum in den genannten Figuren über der Chloroformemulsion zeigt.

Dass eine sehr feine und gleichmässig verteilte Emulsion eine mittlere Oberflächenspannung besitzen werde, die zum Teil von den Molekularanziehungen der in ihr schwebenden Teilchen abhängt, ist a priori durchaus wahrscheinlich. Auf Grund der in neuerer Zeit mehrfach hervorgetretenen Andeutung, dass Emulsionen eine eigene Dampfspannung besitzen, wäre die Existenz einer eigenen Oberflächenspannung für sie zu erschliessen gewesen; bei dem Chloral-Soda-Gemisch haben wir die exzeptionell günstigen Bedingungen vor uns, unter denen die Oberflächenspannung einer Chloroformemulsion gegen eine klare Flüssigkeit zum ersten Mal deutlich zur Beobachtung kommt. Diese besonders günstigen Bedingungen sind folgende: erstens ist die Emulsion ausserordentlich fein, zweitens ist sie ungewöhnlich scharf begrenzt, drittens ist das mittlere spezifische Gewicht der Emulsion im Anfang der Reaktion äusserst wenig verschieden von dem spezifischen Gewicht der über ihr stehenden klaren Reaktionsflüssigkeit, denn die Emulsion enthält ja genau dieselben Bestandteile wie die letztere, nur anders geordnet und vermutlich mit einer sehr geringen Kontraktion, welche bei der Abscheidung des Chloroformnebels eintritt. Dass die Emulsion im Mittel thatsächlich sehr wenig schwerer ist als die Flüssigkeit des toten Raumes, beweist die grosse Langsamkeit, womit eine mechanische Störung des Gleichgewichts an der Grenzfläche beider ausgeglichen wird. Die Kapillaritätskräfte, welche durch die besondere Oberflächenspannung der Chloroformemulsion gesetzt werden, sind sicherlich sehr klein, aber weil der Unterschied der spezifischen Gewichte zwischen Emulsion und klarer Flüssigkeit gleichfalls sehr klein ist, haben sie nur einen sehr geringen Schwerewiderstand zu überwinden und können deshalb trotz ihrer Kleinheit sehr merkliche Depressionen bilden, bezw. Randwinkel, die weit von 90° abweichen, hervorrufen.

Für die Richtigkeit der hier gegebenen Auffassung spricht die leicht zu beobachtende Thatsache, dass die charakteristischen Randwinkel um so mehr verschwinden, je mehr man das Verhältnis zwischen dem spezifischen Gewicht der Emulsion und der klaren Flüssigkeit im Sinne einer grösseren Abweichung ändert. Zunächst verliert der tote Raum bei Anwendung äquivalenter Lösungen mit dem Fortschreiten der Re-

aktion von selbst seine scharfen Randwinkel; denn je weiter die Reaktion geht, desto mehr verwandelt sich das Reaktionsgemisch in eine Lösung von ameisensaurem und doppelkohlensaurem Natron, desto grösser wird also der Gehaltsunterschied zwischen Lösung und Emulsion. Ferner kann man die Verhältnisse dadurch stören, dass man den einen der reagierenden Bestandteile im Überschuss zusetzt; schon wenn man einige Prozent Soda zu viel zufügt, zeigt die Oberfläche der Emulsion meist nur noch eine mässige Kuppenbildung, bei der keine scharf abgestumpften Randwinkel mehr zu sehen sind. Aussergewöhnlich schön erhält man die letzteren oft, wenn man sehr stark verdünnte Lösungen von Soda und Chloralhydrat anwendet, oder wenn man aus einer Normallösung, die bereits eine Zeitlang gearbeitet hat, das fertige Chloroform herauskocht und den kleinen Rest von reaktionsfähigem Stoff, der noch in ihr enthalten ist, weiter reagieren lässt. Es liegt auf der Hand, dass unter diesen Bedingungen die Schweredifferenzen verschwindend klein werden.

Wir haben versucht, künstlich Emulsionen herzustellen, bei denen sich das spezifische Gewicht der Emulsion von dem einer über ihr stehenden Flüssigkeit sehr wenig unterscheidet.

Eine derartige Emulsion würde man z. B. erhalten durch Schütteln von Chloroform mit einer Chlorcalciumlösung, deren spezifisches Gewicht um einige Hundertstel grösser wäre als das des Chloroforms. Durch Verdunstung sollte dabei unter der Oberfläche eine klare Schicht entstehen, und deren Unterfläche sollte einen der Emulsion eigentümlichen Randwinkel zeigen. Der Ausführung derartiger Versuche steht aber eine bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeit im Wege. Schon wenn der Unterschied des spezifischen Gewichtes von Chloroform und Lösung auf etwa 0·1 gesunken ist, haftet das Chloroform kapillar an der Oberfläche der Lösung, und wenn es auch gelingt, diese haftende Schicht durch langes Schütteln mit zu emulgieren, so setzen sich doch nachher die Chloroformtröpfchen, welche bei den unvermeidlichen, dem Schütteln folgenden Strömungen mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung kommen, an dieser fest und bilden eine Schicht, welche die regelmässige Verdunstung aus den oberen Teilen der Emulsion unmöglich macht. So verhielt sich nicht bloss Chloroform, sondern jede andere Substanz, die im übrigen für den Versuch passend gewesen wäre[1]). Es

[1]) Safrol mit Wasser geschüttelt liefert eine aussergewöhnlich feine und schöne Emulsion, deren Oberfläche sich auch durch Abhebern ziemlich rein herstellen lässt. Die Emulsion bildet dann einen kleinen aber scharfen toten Raum; leider hat derselbe aber einen spitzen Randwinkel, und deshalb ist er nicht deutlich zu beobachten.

erwies sich also als technisch unthunlich, eine Emulsion mit stumpfem Randwinkel und scharfer Grenzfläche unter einer klaren Flüssigkeit von nahe demselben spezifischen Gewicht durch mechanische Zerteilung herzustellen. Die Chloroformemulsion der *Liebigschen* Reaktion hat vor allen mechanisch erzeugten den unersetzlichen Vorzug, dass sie im Innern der Flüssigkeit selbst ohne grobe mechanische Störung entsteht, und dass deswegen bei ihr jede Beschmutzung der Oberfläche ausgeschlossen ist; vorläufig dürfte es kaum möglich sein, auf einem andern Wege die Bedingungen zu verwirklichen, welche erfüllt werden müssen, wenn der selbständige Randwinkel deutlich zum Vorschein kommen soll.

Nach dem Gesagten ist nun die Form des toten Raumes eine rein statische Gleichgewichtserscheinung, welche durch die Gegenwirkung von Schwere und Kapillarität hervorgerufen wird; die Emulsion ist einfach um ein geringes schwerer als die über ihr stehende klare Flüssigkeit, und sie hat der letzteren gegenüber eine eigene mittlere Oberflächenspannung, welche ihr unter derselben einen stumpfen Randwinkel erteilt. Aus dem Gegeneinanderwirken dieser Kräfte ergeben sich die *Liebreichschen* Gestalten, und demgemäss erhält man ganz ähnliche Formen, wenn man zwei vollkommen inerte Flüssigkeiten, wie Quecksilber und Wasser, in entsprechenden Volumenverhältnissen übereinander giesst. Dass die Figuren 1, 3, 8, 11, 12, sowie 28 und 29 des Herrn *Liebreich* mit reinem Quecksilber und Wasser nachgeahmt werden können, leuchtet unmittelbar ein; Figur 14 und 15 lassen sich nicht nachahmen, weil das grosse Gewicht des Quecksilbers nicht erlaubt, den Flüssigkeiten die dort gezeichnete Lage zu geben; dagegen kann man eine leidliche Nachahmung von Figur 19 herstellen; die kleinen Abweichungen, welche bestehen bleiben, erklären sich ungezwungen aus dem hohen spezifischen Gewicht des Quecksilbers.

Daraus folgt denn nun, dass die Form des toten Raumes nicht als charakteristisch für seine spezifische Natur angesehen werden kann, und dass sich aus ihr keine Schlüsse auf seine Genesis ziehen lassen. In der That gestattet sie nur den Schluss, dass das spezifische Gewicht der Chloroformemulsion in der ersten Zeit der Reaktion sehr wenig von dem der darüber stehenden Flüssigkeit verschieden ist. Wo diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, wird man nicht erwarten dürfen, dass der tote Raum besondere Gestalten zeige. Klare Räume, die in dem Reaktionsgemisch über dem Chloroformnebel schwimmen, wird man also auch dann als tote Räume ansprechen dürfen und müssen, wenn sie nicht die scharf ausgeprägte Kuppenform zeigen.

§ 2. *Die Entstehung des toten Raumes.* Um die Darstellung

zu vereinfachen, wollen wir unsere Auffassung des Vorganges von vornherein aussprechen und sie dann im Lichte der Versuchsresultate der Liebreichschen Theorie gegenüberstellen. Wir nehmen an: die Reaktion zwischen Soda und Chloralhydrat geht in dem ganzen Reaktionsgemisch in ungefähr gleicher Stärke vor sich, auch in demjenigen Raum, wo die Flüssigkeit klar bleibt. Vielleicht von Anfang an, vielleicht nach einer endlichen Induktionszeit (Bunsen) liefert sie Chloroform, welches sich zunächst in der Flüssigkeit löst. Aus denjenigen Schichten, welche der Oberfläche zunächst anliegen, verdunstet das gelöste Chloroform. In den tiefer gelegenen Schichten ist diese Verdunstung nicht thätig, dort übersättigt sich also die Lösung mit Chloroform, und dieses scheidet sich aus. Ganz nahe unter der Oberfläche, im toten Raume, findet keine Ausscheidung statt, nicht, weil kein Chloroform entsteht, sondern weil das entstehende durch Diffusion nach oben und Verdunstung fortgeschafft wird. Die Grenze des toten Raumes liegt an derjenigen Stelle, wo die Verdunstung und Diffusion nach oben das Chloroform ebenso schnell fortschafft, wie es durch Neubildung und Diffusion von unten hingelangt; unterhalb dieser Grenze ist die Chloroformentstehung schneller als die Abfuhr, oberhalb derselben ist die Abfuhr schneller als die Entstehung, daher ist hier der tote Raum. Die Schwere könnte gleichfalls mitwirken, um den obersten Teil der Flüssigkeit frei von flüssigem Chloroform zu halten; doch ist diese Wirkung der Schwere, wie sich aus dem experimentellen Material ergeben wird, jedenfalls klein gegen diejenige der Verdunstung. Wir schreiben daher der Schwere keinen merklichen Anteil an der Genesis des toten Raumes zu, sondern wesentlich nur die Funktion, dem durch die Verdunstung gebildeten toten Raum seine Form geben zu helfen.

Versuch 1. Bei niedriger Zimmertemperatur (14 bis 15°), wo die Reaktion so langsam vor sich geht, dass ein Zeitverlust von einigen Sekunden als unerheblich gelten kann, wurde um $10^h 50'$ eine Dosis des normalen Reaktionsgemisches angerührt und in zwei ungefähr gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte blieb ruhig in einem Becherglas stehen, welches für die spätere Behandlung bequem aufgestellt war, die andere wurde in einen Scheidetrichter mit cylindrischem Gefäss gegossen. Die Reaktion erschien in beiden nach 20 Minuten. Nach einer gewissen Zeit wurde nun aus dem toten Raume des Becherglases ein Tropfen in ein Kapillarröhrchen aufgesogen; derselbe sei als Tropfen *a* bezeichnet. Zu gleicher Zeit wurde der Hahn des Scheidetrichters geöffnet, so dass die Emulsion aus dem untern Teil desselben abfloss. Das geschah so ruhig, dass der tote Raum im Scheidetrichter vollständig ungestört blieb. Die

abfliessende Emulsion, jedesmal 2 bis 3 ccm, lief auf ein Filter, tropfte klar durch, und von diesem klaren Produkt wurde ein zweiter Tropfen, der Tropfen *b*, in ein zweites Kapillarröhrchen eingesogen. Alle zu diesen Versuchen dienenden Kapillarröhrchen waren aus demselben Rohr geschnitten, bzw. ausgezogen, so dass zwei entsprechende Tropfen *a* und *b* sich in ihnen in möglichst nahe denselben Verhältnissen befanden. Es wurde nun konstatiert, wann sich in den Tropfen *a* und *b* wieder deutlich ein toter Raum wahrnehmen liess, mit anderen Worten, wie lange es dauerte, bis eine gut sichtbare Reaktion in ihnen eingesetzt hatte. Die ersten Proben waren abgesogen um $11^h 15'$, der tote Raum war deutlich erkennbar im Röhrchen *b* um $11^h 20'$, in *a* um $11^h 24'$. Um $11^h 27'$ wurde eine zweite Doppelprobe genommen; der filtrierte Tropfen *b* reagierte deutlich um $11^h 36'$, der aus dem toten Raum abgesogene *a* um $11^h 39'$, u. s. w. Mehrfache Wiederholungen lieferten immer wieder dasselbe Resultat: die klare Flüssigkeit, welche man durch Filtrieren aus der Emulsion erhält, reagiert mindestens ebenso schnell und meistens einige (einmal sogar 22) Minuten schneller als diejenige des toten Raumes. Wäre die Flüssigkeit des toten Raumes von Anfang an intakt geblieben, so müsste sie noch das ursprüngliche, an reaktionsfähigem Stoff reichere Gemisch darstellen, müsste also reaktionsfähiger sein als die Flüssigkeit aus dem Innern der Emulsion. Das ist sie nicht, und daraus folgt, dass die Reaktion im toten Raume ungefähr ebenso schnell fortschreitet, wie unterhalb desselben. Die kleine Differenz zu Ungunsten des toten Raumes, welche sich bei den Versuchen meistens herausstellt, findet ihre Erklärung in dem Umstande, dass das Wasser in dem oberen Teile desselben infolge der Verdunstung ziemlich weit vom Punkte der Sättigung mit Chloroform entfernt ist.

Versuch 2. Ein Gemisch, in welchem die Reaktion begonnen hat oder auch ihrem Ende nahe ist, wird umgerührt, bis der tote Raum völlig verschwunden ist. Nach etwa einer Minute sieht man den toten Raum wieder erscheinen und in wenigen weiteren Minuten auf seine ursprüngliche Grösse anwachsen. Wird der Versuch ganz im Anfang der Reaktion gemacht, so hat dieser neue tote Raum noch mehr oder weniger deutliche Kuppenform; auf alle Fälle sind die Formunterschiede im § 1 schon erklärt, und zwischen dem ursprünglichen toten Raum und seinen sekundären Nachfolgern ist kein spezifischer Unterschied zu machen. Der Versuch zeigt, dass in der Nähe der Oberfläche Aktionen vorhanden sind, welche das Chloroform aus der Gegend des toten Raumes entfernen. Ohne neue Annahmen zu machen, kann man sie a) der Schwere, b) der Verdunstung zuschreiben. Sollte die Schwere

einen wesentlichen Anteil an der Erscheinung haben, so müssten die feinsten Chloroformtröpfchen mit einer Geschwindigkeit von der Ordnung eines halben Millimeters in der Minute fallen, und dieser Vorgang müsste sich bis zu beliebiger Entfernung von der Oberfläche fortsetzen. Von einer deutlichen Abwärtsbewegung der feinsten Teilchen ist aber nichts zu bemerken; dieselben fallen vielmehr erst, nachdem sie zusammengeronnen sind. Auch setzt sich das Herabsteigen der untern Grenze des toten Raumes nicht bis in die Tiefe von ganzen Centimetern fort, obgleich die Schwere dort, von minimalen möglichen Konzentrationsunterschieden abgesehen, genau so wirken müsste, wie in der Nähe der Oberfläche. Also ist die Schwere nicht als merklich wirksam anzusehen, und das hat seinen Grund offenbar in der grossen Feinheit der primär abgeschiedenen Tröpfchen. Im gleichen Sinne spricht ein von Herrn Liebreich angestellter Versuch, wonach sich kein toter Raum in einem Gefäss bildet, dessen Atmosphäre mit Chloroformdampf gesättigt ist; er zeigt, dass die Schwere allein die Chloroformtröpfchen nicht mit einer gegen ihre Bildungsschnelligkeit in Betracht kommenden Geschwindigkeit nach unten zieht.

Dagegen vertragen sich die beschriebenen Erscheinungen vollständig mit der Annahme, dass das Chloroform wesentlich durch Verdunstung fortgeschafft werde. Aus den allerhöchsten Schichten der Flüssigkeit verdunstet das Chloroform schnell, aus den tieferen kann es sich nur so schnell entfernen, wie es durch Diffusion seiner Lösung nach oben geschafft wird. Bald ist die Tiefe erreicht, wo die Diffusion gerade so stark arbeitet, wie die Zufuhr von Chloroform, und dort steht die untere Grenze des toten Raumes still. Im weiteren Verlauf der Reaktion sinkt sie allerdings, wenn auch sehr langsam, so doch noch ganz merklich, und gegen Ende der Reaktion ist der tote Raum in der Regel etwa doppelt so tief wie zu Anfang, wenigstens wenn man mit dem normalen Gemisch bei nicht zu hoher Zimmertemperatur arbeitet. Das entspricht vollkommen den Voraussetzungen; gegen das Ende der Reaktion wird nämlich die Chloroformbildung aus naheliegenden Gründen stark verlangsamt, und demgemäss rückt die Niveaufläche, in welcher Neubildung und Diffusion nach oben einander das Gleichgewicht halten, nach unten.

In Übereinstimmung hiermit steht Herrn Liebreichs Beobachtung, wonach der tote Raum bald wieder verschwindet, wenn das Reaktionsgefäss so beschaffen ist, dass sich über dem toten Raum nur eine kleine abgeschlossene Luftblase befindet: Verdunstung und Diffusion hören auf, wenn der kleine Luftraum mit Chloroformdampf gesättigt ist.

Herr Liebreich hat nun selbst (Diese Zeitschrift l. c. S. 540) eine

Reihe von Gründen diskutiert, welche für die Verdunstungstheorie sprechen, glaubt sie aber sämtlich zurückweisen zu müssen. Die nähere Erörterung seiner Argumente ergiebt indessen, dass die Thatsachen, welche er gegen die Verdunstungstheorie verwendet, sämtlich für dieselbe sprechen.

Sein erster Grund lautet: „Die Verdampfung als Ursache des toten Raumes anzunehmen, ist schon durch die scharfe Grenze und eigentümliche Form desselben ausgeschlossen.“ Dass die eigentümliche Form nichts mit der Ursache des toten Raumes zu thun hat, wurde im § 1 ausführlich nachgewiesen. Was aber die scharfe Grenze angeht, so dürfte wohl die Verdunstung und die mit ihr einhergehende Diffusion das einzige bekannte Mittel zur Herstellung von toten Räumen mit scharfer Grenzfläche sein. Mit nicht verdunstenden Flüssigkeiten, z. B. mit Milch, lässt sich auf keine Weise eine scharfe Grenze erzielen; mit verdunstungsfähigen dagegen, die wenig schwerer als Wasser sind, wie Nitrobenzol, Bittermandelöl, Schwefelkohlenstoff, Safrol, erhält man durch langes Schütteln Emulsionen, in denen sich bei ruhigem Stehen unter der Oberfläche ein leidlich scharf begrenzter klarer Raum bildet. Die Form unseres toten Raumes kann derselbe aus den in § 1 besprochenen Gründen nicht haben; auch erreicht er die Schärfe desselben bei weitem nicht; das liegt aber offenbar an den zum Teil schon angedeuteten Vorzügen der uns hier beschäftigenden Chloroformemulsion, erstens an ihrer ausserordentlichen Feinheit, zweitens daran, dass sie während der Verdunstung selbst entsteht. Gerade wegen dieses langsamen Entstehens muss sie die Gleichgewichtsgrenze zwischen überwiegender Entstehung und überwiegender Verdunstung sehr scharf markieren.

Ferner sagt Herr Liebreich: „Verschliesst man ein mit dem Reaktionsgemisch halb gefülltes Reagensglas durch einen mit Chloroform getränkten Wattebausch, so tritt der tote Raum nicht ein. Man kann sich hier vorstellen, dass das Chloroform, welches sich im Reaktionsgemisch bildet, nicht verdunsten kann, weil die Luft darüber mit Chloroform gesättigt ist. Man sieht aber auch bei einem bereits gebildeten toten Raum denselben verschwinden, wenn ein Bausch mit Chloroform getränkt eingeführt wird. Es füllt sich der tote Raum mit Chloroformnebel. Diese letzte Thatsache weist darauf hin, dass die Wirkung des Chloroformdampfes nicht in einer Behinderung der Verdampfung zu suchen ist, sondern in einer anderen Eigenschaft, nämlich in dem Einfluss auf die Oberfläche der Flüssigkeit.“ Dieser zweite Schluss des Herrn Liebreich scheint auf der stillschweigenden Voraussetzung zu beruhen, dass im toten Raum überhaupt keine Reaktion stattfinde; sonst

wäre er unverständlich. Auf Grund der Verdunstungstheorie ist die beobachtete Thatsache offenbar nicht befremdlich, sondern genau das, was man erwarten muss: im toten Raum geht die Chloroformbildung, so lange die Reaktion überhaupt dauert, fortwährend vor sich. Ist die Verdunstung unbehindert, so wird aus dem toten Raum das Chloroform fortgeschafft und der tote Raum erscheint; wird die Verdunstung nachträglich unterdrückt, so schreitet die Chloroformbildung fort, das Chloroform wird nicht mehr weggeschafft, es erscheint also auch an der Stelle, wo früher der tote Raum war.

Drittens sagt Herr Liebreich: „Wenn die Verdampfung des Chloroforms die Ursache des toten Raumes wäre, so müsste derselbe selbstverständlich um so grösser sein, je höher die Temperatur des Reaktionsgemisches genommen wird.“ Dieser Schluss ist unzulässig. Mit der Temperatur steigt ja nicht bloss die Spannung des Chloroformdampfes, sondern gleichzeitig, und zwar in hohem Grade, die Geschwindigkeit der Reaktion. Lässt man die Temperatur von 14° auf 40° gehen, so wächst die Dampfspannung bei reinem Chloroform auf etwa das Dreifache; wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit verhält, darüber giebt ein einfacher Versuch Aufschluss: je 40 ccm von Chlorallösung und von Sodalösung wurden in zwei Hälften geteilt. Der eine Anteil wurde bei der Zimmertemperatur von 14° zusammengegossen, der andere bei 40°, nachdem seine Bestandteile getrennt auf 40° erwärmt waren. Bei 14° zeigte sich ein deutlicher Nebel nach 31 Minuten, bei 40° aber nach 35 Sekunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also in dem vorliegenden Fall durch die Temperaturerhöhung auf mehr als das Fünfzigfache gesteigert; die Verdunstungs- und Diffusionsgeschwindigkeit wächst erheblich langsamer, also entspricht es vollständig der Theorie, dass der tote Raum bei 40° viel kleiner ist, als bei 14°. Bei dem eben erwähnten Versuch war er in der That bei 40° kaum sichtbar.

Endlich giebt Herr Liebreich noch folgenden Versuch an: „Bedeckt man in einem Rohr von einigen Millimetern Weite das Reaktionsgemisch mit einem Tropfen Safrol, so könnte das Chloroform, welches sich bildet, in diesen Tropfen hineindiffundieren und ein toter Raum sich bilden, es zeigt sich jedoch derselbe nicht. Anders verhält sich der Vorgang, wenn man an Stelle des Safrols Paraffinöl anwendet, wobei ebenfalls das Chloroform hineindiffundieren kann, hier zeigt sich der tote Raum; also kann die Ursache nur in einer verschiedenen Wirkung dieser beiden Substanzen auf die Oberfläche angenommen werden.“ Dass eine so fundamentale Eigenschaft flüssiger Oberflächen, wie die Verminderung der molekularen Beweglichkeit in ihrer Nähe, so mancher-

lei Modifikationen ausgesetzt sein sollte, ist gewiss eine recht bedenkliche Nebenannahme; auch giebt es, wenn wir die Thatsache vorläufig als richtig annehmen, eine viel einfachere Erklärung derselben: das Chloroform braucht nur ein wenig schneller in das Paraffinöl hinein zu diffundieren, als in das Safrol, so ist der Unterschied in der Wirkung der beiden Flüssigkeiten offenbar erklärt. Ist diese Anschauung richtig, so muss man auch unter Safrol einen toten Raum herstellen können, wenn man die Chloroformbildung im Reaktionsgemisch durch Verdünnung oder Abkühlung verzögert; denn dann hat das in der Nähe der Grenzfläche gebildete Chloroform Zeit genug, um schneller in das Safrol hineinzudiffundieren, als es neu erzeugt wird. In der That habe ich unter einem centimeterhohen Safroltropfen in einem Glasröhrchen von 4 mm Durchmesser bei 10° unter Anwendung normaler Lösungen tote Räume erhalten, die 1 mm tief und ganz so schön waren, wie die in Luft. Über 20° werden die toten Räume unter Safrol allerdings undeutlich, scheinen mir aber zunächst auch noch nicht zu verschwinden, sondern sie zeigen die Neigung, einen spitzen Randwinkel zu bilden, und dadurch werden sie schwer sichtbar; der mittlere Teil der Unterfläche des toten Raumes ist dann konkav geformt, und der aufsteigende Rand des Nebels macht, dass man die klare Flüssigkeit nicht gut sehen kann. Das kann zwei Gründe haben: erstens kann sich die Kapillaritätskonstante der Emulsion gegen die klare Flüssigkeit dadurch ändern, dass sich Safrol in der letzteren löst; zweitens gehen von den Safroltropfen bei etwas höherer Temperatur nicht unerhebliche Diffusionsströme aus, welche die Flüssigkeit in der Gegend des toten Raumes umrühren. Dazu kommt denn nun noch die Beschleunigung der Reaktion, welche nach dem obigen viel schneller wächst, als die Diffusion in das Safrol hinein. Sonach steht der Safrolversuch keineswegs mit der Verdunstungstheorie im Widerspruch, wenn man nur gebührend berücksichtigt, dass der tote Raum immer auf dem Geschwindigkeitsgleichgewicht zweier entgegengesetzten Prozesse beruht.

Wenn in einem keilförmigen Gefäss, dessen Spitze nach unten liegt, die Reaktion zwischen Chloralhydrat und Soda zuerst oben anfängt, um dann allmählich in die Spitze hinabzusteigen, so erklärt sich das sehr einfach daraus, dass die Reaktion 1) exotherm und 2) gegen Temperaturerhöhungen, wie oben gezeigt wurde, sehr empfindlich ist. Haben Gefäss und Flüssigkeit zu Anfang genau die Temperatur der Zimmerluft, so zeigt sich das Herabsteigen der Reaktion von oben auch in cylindrischen Gefässen, einfach weil oben die wärmsten Schichten liegen. Ist die Reaktionsflüssigkeit merklich kälter als die Zimmerluft, so kann

sich die Erscheinung im keilförmigen Gefäss auch umkehren: Die Reaktion beginnt am unteren Ende, wenn die Glaswände mehr Wärme zuführen, als durch Konvektion nach oben fortgeführt wird.

§. 3. Mechanische Analogien. In seiner dritten Abhandlung[1]) hat Herr Liebreich neuerdings einige hydrodynamische Versuche zusammengestellt, die eine gewisse Analogie zwischen freien und festen Oberflächen darthun und zur Stütze seiner Theorie verwendet werden sollen. Dass zwischen freien und festen Flächen in gewissen mechanischen Beziehungen eine äussere, hier und da auch tiefer begründete Analogie besteht, wird niemand bestreiten wollen; dieselbe ist vielmehr selbstverständlich, aber sie hat mit der vorliegenden Untersuchung wenig zu thun. Worauf es ankommt, das ist die Frage: Treten bei den Versuchen Erscheinungen auf, welche uns zu der Annahme zwingen, dass in messbarer Entfernung unter der freien Oberfläche einer Flüssigkeit die molekulare Beweglichkeit vermindert ist? Und diese Frage muss verneint werden.

Herrn Liebreichs Hauptversuch ist folgender: er lässt einen Schwimmer, der am oberen Ende eine horizontale Kreisscheibe trägt, und der sehr wenig leichter ist als Wasser, im Wasser langsam senkrecht in die Höhe steigen. Wenn die Oberfläche des Schwimmers sich der freien Wasseroberfläche bis auf eine Distanz von der Ordnung eines halben Millimeters genähert hat, so erfährt der Schwimmer eine auffallend starke Hemmung; er wird in diesem kleinen Abstand von der Oberfläche zur Ruhe gebracht, kann sogar unter Umständen zurückprallen, kommt dann vor oder nach durch Dämpfung zur Ruhe, und zwar wieder in merklichem Abstand von der Oberfläche, und nähert sich der letzteren von da ab nur noch äusserst langsam. Hieraus schliesst Herr Liebreich auf eine besondere, erhöhte Viskosität in der Nähe der flüssigen Oberfläche, und daraus auf verminderte Molekularbeweglichkeit an der gleichen Stelle.

Hiergegen ist zu bemerken: Erstens ist erhöhte Viskosität endlicher Schichten mit Verminderung der molekularen Beweglichkeit weder identisch noch proportional. Die Viskosität eines Gases z. B. nimmt bekanntlich durch Temperaturerhöhung zu, diejenige Beweglichkeit seiner Moleküle, welche das Gas befähigt, sich an chemischen Reaktionen zu beteiligen, nimmt dadurch nicht ab, sondern wächst. Es ist also nicht ohne weiteres gestattet, aus der Viskosität endlicher Schichten auf chemische Inhibition zu schliessen.

---

[1]) O. Liebreich, Berl. Sitzungsber. 1890, S. 1239 bis 1256.

Zweitens: Es liegt aber in der That kein Grund vor, dem Wasser in der Nähe der Oberfläche eine erhöhte Viskosität zuzuschreiben, vielmehr reichen zur Erklärung des beschriebenen Versuches die beiden Annahmen vollständig aus: a) das Wasser besitzt nur die von den Physikern allgemein anerkannte Oberflächenhaut, deren Dicke von der Ordnung einer molekularen Sphäre ist; b) es besitzt bis dicht an diese Haut heran seine gewöhnliche, überall gleiche Viskosität. Der Liebreichsche Versuch ist nämlich, wie schon Herr Kundt bei der Vorzeigung der Experimente in der Berliner physikalischen Gesellschaft äusserte, nichts anderes, als der umgekehrte Stefansche Adhäsionsversuch, und mit diesen kurzen Worten ist er für diejenigen, welche sich mit Reibungsversuchen beschäftigt haben, eigentlich schon hinreichend erklärt. Zum Überfluss sei folgendes bemerkt: Eine horizontale Scheibe vom Radius r, die in der Tiefe h unter einer Flüssigkeitsoberfläche liegt, hat senkrecht über sich einen Flüssigkeitscylinder vom Volumen $\pi r^2 h$. Steigt sie mit der Geschwindigkeit v in die Höhe, so verkleinert sich dies Volumen in der Zeit dt um $\pi r^2 v dt$. Diese Flüssigkeitsmenge muss durch den Cylindermantel austreten, und da der Cylindermantel die Fläche $2\pi r h$ hat, geht der Austritt mit der mittleren Geschwindigkeit $\frac{\pi r^2 v}{2\pi r h}$ oder $\frac{rv}{2h}$ vor sich. Die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit des Cylinders zur Seite gedrängt wird, ist also der Höhe h umgekehrt proportional und müsste demgemäss sehr bedeutend werden, wenn h klein ist, und wenn v noch einen merklichen Wert behalten sollte. Wenn nun aber h klein geworden ist, so wirkt die Viskosität des Wassers in der ganzen Dicke des Cylinders. Die Wasserschichten adhärieren an der Oberfläche der Scheibe und wahrscheinlich auch an der Oberflächenhaut des Wassers, letzteres wenigstens dann, wenn die kapillare Reinlichkeit des Wassers (siehe Rayleighs Versuche) nicht künstlich erzielt ist. Infolgedessen findet, auch wenn man dem Wasser nur seine gewöhnliche Viskosität zuschreibt, die seitliche Verdrängung der Flüssigkeitsschicht, welche zwischen der Scheibe und der Oberfläche des Wassers liegt, nur mit sehr starker Reibung statt, und diese Reibung reicht aus, um dem geringen Auftrieb des Liebreichschen Schwimmers soweit zu widerstehen, dass dieser sich nur noch äusserst langsam bewegen kann. Kommt der Schwimmer mit etwas grösserer Geschwindigkeit unter der Oberfläche an, so bleibt die Wirkung der Reibung ganz wie vorhin bestehen, aber statt den Schwimmer sofort in Ruhe zu halten, hebt sie die Wasseroberfläche ein wenig empor, bis die lebendige Kraft des Schwimmers erschöpft ist.

Dann sinkt die Oberfläche vermöge der Schwere zurück, der Schwimmer erhält Geschwindigkeit nach unten, prallt also zurück u. s. w. Man braucht nur auf die v. Langsche Kapillaritätswaage zu verweisen, um derartige Erscheinungen unter Bekanntes einzureihen. In dem zweiten Versuch, den Herr Liebreich in § 6 der citierten Abhandlung beschreibt, ersetzt er, kurz gesagt, den festen Schwimmer des ersten Versuchs durch einen flüssigen Schwimmer und beobachtet, wie zu erwarten, analoge Erscheinungen. Die übrigen Experimente der Abhandlung sind nur durch künstliche Versuchsformen verwickelt gemachte Modifikationen der beiden ersten, beweisen also nicht mehr als diese.

Ich fasse den Inhalt des vorstehenden kurz in die beiden Sätze zusammen:

1) Was bis jetzt über den toten Raum der Chloralsodareaktion bekannt ist, ergiebt keinerlei zwingenden Grund für die Annahme, dass die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle in messbarer Entfernung von einer freien Oberfläche vermindert sei.

2) Dagegen liefert die Betrachtung der Reaktion als positives Resultat den Satz: Emulsionen besitzen eine selbständige Oberflächenspannung.

Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten der Flüssigkeiten.

Von

E. Heilborn.

Die hohe Bedeutung, welche die Kenntnis des kritischen Punktes durch die van der Waalssche Theorie der übereinstimmenden Zustände und durch ähnliche Untersuchungen anderer Forscher für das Verständnis des flüssigen Zustandes und insbesondere auch für eine ganze Reihe von Fragen aus dem Gebiete der physikalischen Chemie gewonnen hat, ruft naturgemäss den Wunsch wach, das gesamte bisherige Beobachtungsmaterial für den kritischen Punkt in leicht übersichtlicher Form überblicken zu können. Es musste daher schon aus diesem Grunde als eine dankenswerte Aufgabe erscheinen, die experimentellen Angaben zu sammeln und systematisch zu ordnen. Eine weitere Frucht einer solchen Zusammenstellung kann aber darin bestehen, dass die Mängel und Lücken der Forschung aus ihr erkannt werden: wo sich eine erhebliche Differenz zwischen den Angaben der verschiedenen Beobachter zeigt, oder wo es noch vollständig an Versuchsdaten fehlt, wird die Tabelle als Anregung zu experimentellen Untersuchungen dienen können. Für den vorliegenden Fall möchte ich mir z. B. nur erlauben, darauf hinzuweisen, dass es uns noch fast gänzlich an der Kenntnis der kritischen Volumina der Körper überhaupt fehlt, dass ferner die Angaben über den kritischen Punkt der aromatischen, der Brom- und Jodverbindungen, der Kohlenwasserstoffe und der Fettsäuren noch sehr spärlich sind.

Um gleichzeitig auch den Wert der theoretischen Methoden zur Ermittelung der kritischen Daten vor Augen zu führen, habe ich unter der Rubrik „Bemerkungen“ eine Reihe von Resultaten der Berechnung aufgeführt, und ferner in einer besonderen Tabelle alle diejenigen theo-

retischen Angaben für den kritischen Punkt gesammelt, die bisher durch Versuche noch nicht kontroliert worden sind.

Endlich habe ich einige ältere Versuchsresultate, denen eine praktische Bedeutung heute wohl kaum noch zukommt, lediglich des historischen Interesses wegen angeführt.

Litteratur-Nachweis

zu den nachstehenden Tabellen.

(Die Zahlen entsprechen der Rubrik mit der Aufschrift „Citat-Nr.")

1. Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 818. 1878.
2. ibid. **15**, 462. 1882.
3. ibid. **15**, 2463. 1882.
4. ibid. **16**, 2633. 1883.
5. ibid. **17**, R. 302. 1884.
6. ibid. **18**, 1601. 1885.
7. Wied. Ann. **14**, 701. 1881.
8. ibid. **20**, 251. 1883.
9. ibid. **29**, 441. Anm. 2. 1886.
10. ibid. **31**, 66. 1887.
11. ibid. **41**, 621—624. 1890.
12. Beiblätter **3**, 741. 1879.
13. Nova Acta d. Leop. Carol. Akad. **52**, 117. 1888.
14. Lieb. Ann. **119**, 11. 1861.
15. Sitz. Ber. d. Wien. etc. **91**, 696 u. 709. 1885.
16. ibid. **92**, 641. 1885.
17. ibid. **97**, 1362. 1888.
18. ibid. **97**, 1378. 1888.
19. Exners Rep. der Phys. **23**, 639. 1887.
20. ibid. **23**, 708. 1887.
21. Diese Zeitschr. **1**, 38. 1887.
22. ibid. **1**, 234. 1887.
23. ibid. **5**, 378. 1890.
24. Comptes rendus **88**, 236. 1876.
25. ibid. **92**, 901 u. 1088. 1881.
26. ibid. **94**, 639. 718. 895. 1882.
27. ibid. **94**, 1224. 1882.
28. ibid. **94**, 1563. 1882.
29. ibid. **97**, 308. 1883.
30. ibid. **98**, 914. 1884.
31. ibid. **100**, 350. 1885.
32. ibid. **100**, 940. 1885.
33. Comptes rendus **101**, 944. 1885.
34. ibid. **102**, 1010. 1886.
35. ibid. **103**, 379. 1886.
36. ibid. **104**, 1563. 1887.
37. Ann. chim. phys. (5) **22**, 353. 1881.
38. ibid. (2) **21**, 121 u. 178. 1821.
39. ibid. (2) **22**, 411. 1821.
40. ibid. (3) **49**, 272. 1857.
41. ibid. (3) **56**, 221. 1859.
42. ibid. (6) **21**, 211. 1890.
43. Journ. de phys. (2) **5**, 58. 1886.
44. Bull. de la Soc. chim. **37**, 299. 1882.
45. Transact. of Roy. Soc. **159**, 583. 1869.
46. ibid. **166**, 421. 1876.
47. ibid. **177**, 156. 1886.
48. ibid. **178**, 91. 1887.
49. Proc. of Roy. Soc. **29**, 209. 1879.
50. ibid. **30**, 178. 1880.
51. ibid. **31**, 194. 1881.
52. ibid. **32**, 294. 1882.
53. ibid. **42**, 216. 1887.
54. Journ. of Chem. Soc. **44**, 135. 1883.
55. ibid. **45**, 133. 1884.
56. ibid. **55**, 110. 1889.
57. ibid. **55**, 507. 1889.
58. ibid. **55**, 517—520. 1889.
59. Phil. Mag. (5) **10**, 14. 1880.
60. ibid. (5) **10**, 149. 1880.
61. ibid. (5) **18**, 210. 1884.
62. ibid. (5) **24**, 186. 1887.
63. ibid. (5) **30**, 425. 1890.
64. Chem. News. **41**, 75. 1880.
65. Nature, **15**, 67. 1876.

66. Mem. della R. Acc. di Torino (2) **40,** 1889.
67. Nuovo Cimento (3) **16,** 99. 1884.
68. Bull. de l'Ac. de Krakau. 1890, 57. Beibl. **14,** 896. 1890.
69. Versl. en Mededeel. d. kon. Ak. van Wet. Afd. Nat. (2) **15,** 1880. Beibl. **4,** 704. 1880.
70. Inaug.-Diss. Leiden 1877; Beibl. **2,** 136. 1878.
71. Kiewer Univers. Unters. **6,** 32. 1885. Beibl. **9,** 721. 1885.
72. Kiewer Univers. Unters. **5,** Nov. 1884. cit. bei Nadejdine, Exners Rep. **23,** 634. 1887.
73. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12,** 207. 1880. Beibl. **6,** 282. 1882.
74. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **13.** 1881. Beibl. **6,** 208. 1882.
75. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **13,** 229. 1881. Beibl. **6,** 86. 1882.
76. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14,** 157. 1882. Beibl. **7,** 678. 1883.
77. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14,** 510. 1882. Beibl. **7,** 676. 1883.
78. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14,** 536. 1882. Beibl. **7,** 678. 1883.
79. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **15,** 25. 1883. Beibl. **7,** 678. 1883.
80. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16,** 304. 1884. Beibl. **8,** 808. 1884.
81. Mélang. phys. de l'Ac. imp. de St. Pétersb. **10,** 697. 1877. Beibl. **2,** 1878.
82. Christ. Vid. Selsk. 1882. Nr. 20. Beibl. **7,** 350. 1883.
83. Recherches touchant la physique comparée et la théorie des liquides. Paris 1888. Part. expér. p. 102.
84. Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsche Ausgabe. Leipzig 1881. p. 168.
85. ibid. p. 135.
86. Lieb. Ann. **223,** 47. 1884.
87. Transact. of Roy. Soc. **178,** 321. 1887.
88. ibid. **180,** 156 1889.

Tabelle I. Kritische Temperaturen ϑ in Celsiusgraden. Kritische Drucke π in Atmosphären.

Substanzen	Formel	ϑ	π	Beobachter	Citat-Nr.	Bemerkungen
				A. Grundstoffe.		
Sauerstoff[1])	O_2	−118·0[2])	50·0	*v. Wroblewski*	15	Die in dieser Kolumne angeführten Daten sind durch Rechnung gefunden.
"	"	−118·8	50·8	*Olszewski*	31	
Stickstoff[3])	N_2	−146·0	33·0	*v. Wroblewski*	15	
"	"	−146·5	—	*v. Wroblewski*	18	
"	"	−146·0	35·0	*Olszewski*	30	
Chlor	Cl_2	141·0	83·9	*Dewar*	61	
"	"	148·0	—	*Ladenburg*	1	
Brom[4])	Br_2	302·2	—	*Nadejdine*	71	

[1]) $\pi = 51·6$ Guldberg (23); $\vartheta = -105·4$; $\pi = 48·7$ Sarrau (26).
[2]) Die ursprüngliche Angabe (29) $\vartheta = -113·0$ ist a. a. O. korrigiert.
[3]) $\vartheta = -142·0$, $\pi = 32·91$ Sarrau (26).
[4]) $\vartheta = 306·0$ Guldberg (82). Für Luft findet v. Wroblewski (16) experimentell: $\vartheta = -141·0$, $\pi = 37·8$ bis $41·3$, während Sutherland (62) $\vartheta = -154·0$, $\pi = 40·0$ berechnet.

Tabelle I. (Fortsetzung).

Kritische Temperaturen ϑ in Celsiusgraden. Kritische Drucke π in Atmosphären.

Substanzen	Formel	ϑ	π	Beobachter	Citat-Nr.
B. Organische Verbindungen.					
a) Kohlenwasserstoffe.					
Methan[5])	CH_4	— 81·8	54·9	*Olszewski*	32
"	"	— 95·5	50·0	*Dewar*	61
Äthan	C_2H_6	35·0	45·2	*Dewar*	61
Isopentan	C_5H_{12}	194·8	—	*Pawlewski*	3
Hexan[6])	C_6H_{14}	250·3	—	*Pawlewski*	3
Diisobutyl	C_8H_{18}	270·8	—	*Pawlewski*	3
Äthylen[7])	C_2H_4	9·2	58·0	*van der Waals*	69
"	"	10·1	51·0	*Dewar*	61
"	"	13·0	—	*Cailletet*	27
Propylen	C_3H_6	90·2	—	*Nadejdine*	78
"	"	97·0	—	*Nadejdine*	79
Isobutylen	C_4H_8	150·7	—	*Nadejdine*	79
Amylen	C_5H_{10}	201·0	—	*Pawlewski*	3
Isoamylen[8])	C_5H_{10}	191·6	33·9	*Nadejdine*	76
Caprylen	C_8H_{16}	298·6	—	*Pawlewski*	3
Acetylen	C_2H_2	37·05	68·0	*Ansdell*	49
Diallyl	C_6H_{10}	234·4	—	*Pawlewski*	3
Benzol[9])	C_6H_6	280·6	49·5	*Sajotschewski*	12
"	"	291·5	60·5	*Ramsay*	51
"	"	288·5	47·9	*Young*	57
Toluol	C_7H_8	320·8	—	*Pawlewski*	3
b) Alkohole.[10])					
Methylalkohol[11])	CH_4O	232·76 (± 0·26)	72·85 (± 0·12)	*Hannay*	52
"	"	239·9—240	78·5	*Ramsay u. Young*	87
"	"	233·0	69·73	*Nadejdine*	76
"	"	263·0	—	*de Heen*	83
Äthylalkohol	C_2H_6O	234·3	62·1	*Sajotschewski*	12

Bemerkungen

5) $\vartheta = -75·7$, $\pi = 46·8$ **Sarrau (26)**.

6) $\vartheta = 249·3$ **Bartoli u. Stracciati (67)**.

7) $\vartheta = 1·5$, $\pi = 43·5$ **Sarrau (26)**.

8) $\pi = 35·3$ **Guldberg (23)**

9) $\vartheta = 288·7$ **Bartoli u. Stracciati (67)**, $\pi = 46·4$ **Guldberg (23)**.

10) Nach **Nadejdine (19)** zersetzen sich die Alkohole beim Erwärmen.

11) $\vartheta = 263·0$, $\pi = 102·0$ **Guldberg (82)**, $\pi = 84·7$ **Guldberg (23)**.

Äthylalkohol[12])	C_2H_6O	243·6 (±0·5)	62·76	*Ramsay u. Young*	47
„	„	234·6	65·0	*Hannay u. Hogarth*	50
„	„	235·47	67·07	*Hannay*	52
„	„	258·8	119·0	*Cagniard de la Tour*	39
„	„	240·6	—	*Strauss*	73
„	„	250·0	—	*Strauss*	78
„	„	233·7	—	*Jouk*	74
„	„	251·5	—	*de Heen*	83
Propylalkohol[13])	C_3H_8O	263·7	50·16	*Ramsay u. Young*	88
„	„	261·0	—	*de Heen*	83
„	„	254·1—258·0	53·26	*Nadejdine*	78
„	„	254·2	—	*Nadejdine*	79
Isopropylalkohol[14])	C_3H_8O	234·6	53·1	*Nadejdine*	78
„	„	238·0	—	*de Heen*	83
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	287·1	—	*Pawlewski*	3
„	„	270·5	—	*de Heen*	83
Isobutylalkohol[15])	$C_4H_{10}O$	265·0	48·27	*Nadejdine*	78
Trimethylkarbinol	$C_4H_{10}O$	234·9	—	*Pawlewski*	3
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	306·6	—	*Pawlewski*	3
Allylalkohol	C_3H_6O	271·9	—	*Nadejdine*	78
Formal	$C_3H_8O_2$	223·6	—	*Pawlewski*	3
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	254·4	—	*Pawlewski*	3

c) Oxyde und Äther.

Kohlenoxyd	CO	— 141·1	35·9	*v. Wroblewski*	8
„	„	— 139·5	35·5	*Olszewski*	10
Kohlensäure[16])	CO_2	31·1	73·0	*Andrews*	45
„	„	30·92	77·0	*Andrews*	46
Wasser[17])	H_2O	358·1[18])	—	*Nadejdine*	71
„	„	ca. 412	—	*Cagniard de la Tour*	39
Methyläther	C_2H_6O	129·6	—	*Nadejdine*	79
Methyläthyläther	C_3H_8O	167·7	—	*Nadejdine*	79
„	„	168·4	46·27	*Nadejdine*	19
Äthyläther[19])	$C_4H_{10}O$	200·0	37·0—38·0	*Cagniard de la Tour*	38
„	„	188·0	37·5	*Cagniard de la Tour*	39
„	„	200·0	—	*Wolf*	40
„	„	195·5	40·0	*Ramsay*	51

[12]) $\vartheta = 306·0$, $\pi = 74·0$ Guldberg (82); $\pi = 64·47$ Fitzgerald (53) (mittelst der Clausiusschen Zustandsgleichung aus der Beobachtung von Ramsay und Young für ϑ berechnet). $\pi = 61·9$ Guldberg (23).

[13]) $\pi = 50·8$ Guldberg (23).

[14]) $\pi = 48·9$ Guldberg (23).

[15]) $\pi = 42·4$ Guldberg (23).

[16]) Hartley (65) bestimmte die kritische Temperatur der in Mineralien (Topas, Turmalin, Sapphir, Beryll, Steinsalz) eingeschlossenen flüssigen Kohlensäure und fand eine Reihe von Zahlen, die im Mittel $\vartheta = 29·7$ ergeben. Theoretisch fanden Dickson (59): $\vartheta = 30·0$, $\pi = 77·0$; Sarrau (33): $\vartheta = 32·7$, $\pi = 75·64$, Gerber (13): $\pi = 73·2$; Guldberg (23): $\pi = 67·9$.

[17]) $\vartheta = 332·32$, $\pi = 134·1$ Clausius (7); $\vartheta = 370·0$, $\pi = 195·5$ Strauss (77); $\vartheta = 390·0$ van der Waals (85).

[18]) Pawlewski (2) bestreitet die Zuverlässigkeit dieses Wertes.

[19]) $\vartheta = 193·83$ Ramsay und Young (52); $\vartheta = 199·3$ Bartoli und Stracciati (67); $\vartheta = 189·0$, $\pi = 36·0$ Guldberg (82); $\pi = 36·5$ Guldberg (23).

Tabelle I. (Fortsetzung).

Kritische Temperaturen ϑ in Celsiusgraden. Kritische Drucke π in Atmosphären.

Substanzen	Formel	ϑ	π	Beobachter	Citat-Nr.	Bemerkungen
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	190·0	36·9	*Sajotschewski*	12	[20]) $\vartheta = 168·0$ Guldberg (82). Indessen ergeben auch theoretische Betrachtungen von van der Waals (84), dass die kritische Temperatur des Aldehyds zwischen 182° und 190° liegen müsse.
„	„	191·8	—	*Galitzine*	11	
„	„	197·0	35·768	*Battelli*	66	
„	„	194·4	35·61	*Ramsay u. Young*	48	
„	„	192·6	—	*Avenarius*	81	
„	„	195·5	—	*Strauss*	73	[21]) $\vartheta = 232·6$ Bartoli u. Stracciati (67), $\pi = 52·1$ Guldberg (23).
„	„	190·5	—	*Drion*	41	
„	„	196·0	—	*Ladenburg*	1	[22]) $\vartheta = 225·0$ Guldberg (82), $\pi = 48·3$ Guldberg (23).
Äthylpropyläther	$C_5H_{12}O$	233·4	—	*Pawlewski*	3	
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	245·0	—	*Pawlewski*	3	[23]) $\pi = 42·1$ Guldberg (23).
				d) Aldehyde, Ketone und Fettsäuren.		
Äthylaldehyd [20])	C_2H_4O	181·5	—	*van der Waals*	84	
Aceton [21])	C_3H_6O	232·8	52·2	*Sajotschewski*	12	
„	„	237·5	60·0	*Sajotschewski*	12	
„	„	234·4	—	*Galitzine*	11	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	321·5	—	*Pawlewski*	3	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	339·9	—	*Pawlewski*	3	
				e) Fettsäureester.		
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	212·0	61·65	*Nadejdine*	19	[24]) $\pi = 36·9$ Guldberg (23). Nach Nadejdine (19) zersetzt sich das Isobutylformiat beim Erwärmen, wobei der Druck zu- und die kritische Temperatur abnimmt; z. B. $\vartheta = 278·0$, $\pi = 38·29$, $\vartheta = 276·0$, $\pi = 38·52$, $\vartheta = 275·5$, $\pi = 38·77$.
„	„	250·5	—	*de Heen*	83	
Äthylformiat [22])	$C_3H_6O_2$	230·0	48·7	*Sajotschewski*	12	
„	„	233·1	49·16	*Nadejdine*	19	
„	„	238·6	—	*Pawlewski*	4	
Propylformiat [23])	$C_4H_8O_2$	260·8	42·7	*Nadejdine*	19	
„	„	267·4	—	*Pawlewski*	4	[25]) ϑ und π nehmen beim Erwärmen beträchtlich zu. S. Nadejdine (19).
„	„	260·5	—	*de Heen*	83	
Isobutylformiat [24])	$C_5H_{10}O_2$	278·2	38·29	*Nadejdine*	19	
Amylformiat [25])	$C_6H_{12}O_2$	302·6	34·12	*Nadejdine*	19	
Isoamylformiat	$C_6H_{12}O_2$	304·6	—	*Pawlewski*	4	

Methylacetat[26])	$C_3H_6O_2$	229·8	57·6	*Sajotschewski*	12
"	"	232·9	47·54	*Nadejdine*	19
"	"	239·8	—	*Pawlewski*	4
"	"	278·7	—	*de Heen*	83
Äthylacetat[27])	$C_4H_8O_2$	239·8	42·2	*Sajotschewski*	12
"	"	249·5	39·65	*Nadejdine*	19
"	"	256·5	—	*Pawlewski*	4
"	"	275·7	—	*de Heen*	83
Propylacetat[28])	$C_5H_{10}O_2$	276·3	34·8	*Nadejdine.*	19
"	"	282·4	—	*Pawlewski*	4
"	"	264·5	—	*de Heen*	83
Butylacetat	$C_6H_{12}O_2$	305·9	—	*Pawlewski*	4
"	"	287·0	—	*de Heen*	83
Isobutylacetat[29])	$C_6H_{12}O_2$	288·3	31·4	*Nadejdine*	19
"	"	295·8	—	*Pawlewski*	4
Methylpropionat[30])	$C_4H_8O_2$	255·7	39·88	*Nadejdine*	19
"	"	262·7	—	*Pawlewski*	4
"	"	261·0	—	*de Heen*	83
Äthylpropionat[31])	$C_5H_{10}O_2$	272·4	34·64	*Nadejdine*	19
"	"	280·6	—	*Pawlewski*	4
"	"	279·5	—	*de Heen*	83
Propylpropionat[32])	$C_6H_{12}O_2$	304·8	—	*Pawlewski*	4
"	"	290·5	—	*de Heen*	83
Isobutylpropionat[33])	$C_7H_{14}O_2$	318·7	—	*Pawlewski*	4
Methylbutyrat[34])	$C_5H_{10}O_2$	278·0	36·02	*Nadejdine*	19
"	"	171·5[35])	—	*de Heen*	83
Äthylbutyrat[36])	$C_6H_{12}O_2$	292·8	30·24	*Nadejdine*	19
"	"	304·3	—	*Pawlewski*	4
"	"	185·5[35])	—	*de Heen*	83
Propylbutyrat	$C_7H_{14}O_2$	326·6	—	*Pawlewski*	4
Methylisobutyrat	$C_5H_{10}O_2$	273·6	—	*Pawlewski*	4
Äthylisobutyrat[37])	$C_6H_{12}O_2$	280·4	30·13	*Nadejdine*	19
"	"	290·4	—	*Pawlewski*	4
Propylisobutyrat	$C_7H_{14}O_2$	316·0	—	*Pawlewski*	4
Methylvalerat[38])	$C_6H_{12}O_2$	293·7	31·5	*Nadejdine*	19
"	"	283·5	—	*de Heen*	83
Äthylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	297·0	—	*de Heen*	83
Äthylcrotonat	$C_6H_{10}O_2$	326·0	—	*Pawlewski*	3

[26]) $\vartheta = 231·0$ **Guldberg** (**82**), $\pi = 48·3$ **Guldberg** (**23**). $\vartheta = 238·0$ **Schiff** (**86**).

[27]) $\vartheta = 241·0$ **Guldberg** (**82**), $\pi = 40·8$ **Guldberg** (**23**). $\vartheta = 275·0$ **Schiff** (**86**).

[28]) $\pi = 36·8$ **Guldberg** (**23**).

[29]) $\pi = 32·7$ **Guldberg** (**23**). ϑ und π nehmen beim Erwärmen zu, **Nadejdine** (**19**).

[30]) $\pi = 41·7$ **Guldberg** (**23**). $\vartheta = 281·0$ **Schiff** (**86**).

[31]) $\pi = 36·5$ **Guldberg** (**23**). $\vartheta = 296·0$ **Schiff** (**86**).

[32]) $\vartheta = 320·0$ **Schiff** (**86**).

[33]) $\vartheta = 324·0$ **Schiff** (**86**).

[34]) $\vartheta = 262·0$ **Guldberg** (**82**), $\pi = 36·9$ **Guldberg** (**23**). ϑ und π nehmen beim Erwärmen zu. **Nadejdine** (**19**).

[35]) Wahrscheinlich ein Druckfehler; es soll wohl heissen: Methylbutyrat $\vartheta = 271·5°$, Äthylbutyrat $\vartheta = 285·5°$.

[36]) $\vartheta = 269·0$ **Guldberg** (**82**), $\pi = 33·0$ **Guldberg** (**23**).

[37]) $\pi = 32·2$ **Guldberg** (**23**).

[38]) $\pi = 33·0$ **Guldberg** (**23**). ϑ und π nehmen beim Erwärmen zu. **Nadejdine** (**19**).

Tabelle I. (Fortsetzung).

Kritische Temperaturen ϑ in Celsiusgraden. Kritische Drucke π in Atmosphären.

Substanzen	Formel	ϑ	π	Beobachter	Citat-Nr.
			f) Chlor-, Brom- und Fluorverbindungen.		
Methylchlorid	CH_3Cl	141·5	73·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
Äthylchlorid[39])	C_2H_5Cl	182·5	54·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
„	„	182·6	52·6	*Sajotschewski*	**12**
„	„	184·0	—	*Drion*	**41**
„	„	189·9	—	*Djatschewski*	**80**
Propylchlorid	C_3H_7Cl	221·0	49·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
Allylchlorid	C_3H_5Cl	240·7	—	*Pawlewski*	**3**
Methylenchlorid*	CH_2Cl_2	245·1	—	*Nadejdine*	**76**
Äthylenchlorid[40])*	$C_2H_4Cl_2$	288·4	53·0	*Nadejdine*	**19**
„	„	283·0	—	*Pawlewski*	**3**
„	„	289·3	—	*Nadejdine*	**76**
Athylidenchlorid[41])*	$C_2H_4Cl_2$	250·0	50·0	*Nadejdine*	**19**
„	„	254·5	—	*Pawlewski*	**3**
Chloroform[42])	$CHCl_3$	260·0	54·9	*Sajotschewski*	**12**
Chlorkohlenstoff[43])*	CCl_4	277·9	58·1	*Hannay u. Hogarth*	**50**
„	„	282·51 (±0·38)	57·57 (±0·14)	*Hannay*	**52**
„	„	283·15	44·97	*Young*	**63**
„	„	285·3	—	*Pawlewski*	**3**
„	„	292·5	—	*Avenarius*	*)
Chlorbenzol[44])	C_6H_5Cl	360·55—360·8	44·64—44·74	*Young*	**58**
Äthylbromid[45])	C_2H_5Br	226·0	—	*Pawlewski*	**3**
Methylfluorid	CH_3F	44·9	62·0	*Collie*	**56**
Fluorbenzol	C_6H_5F	286·55	44·62	*Young*	**57**
			g) Stickstoffverbindungen.		
Ammoniak	NH_3	130·0	115·0	*Dewar*	**61**
„	„	131·0	113·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
Stickoxydul	N_2O	35·4	75·0	*Dewar*	**61**

Bemerkungen

[39]) $\vartheta = 185·0$, $\pi = 51·0$ Guldberg (**82**). Die mit * bezeichneten Substanzen wirken auf das Quecksilber ein; daher sind die Messungen der kritischen Temperatur, besonders aber die des kritischen Druckes nicht zuverlässig. Ph.-A. Guye (**42**).

[40]) $\vartheta = 287·0$ Guldberg (**82**). Starke Zersetzung, besonders bei der Berührung mit Quecksilber. Nadejdine (**19**).

[41]) $\vartheta = 52·0$ Guldberg (**82**).

[42]) $\vartheta = 263·0$, $\pi = 51·0$ Guldberg (**82**).

[43]) $\vartheta = 273·0$ Guldberg (**82**), $\vartheta = 282·1$ Bartoli und Stracciati (**67**).

*) citiert bei Bartoli u. Stracciati (**67**).

[44]) $\vartheta = 360·0$ Young (**58**).

[45]) $\vartheta = 226·0$ Guldberg (**82**).

Stickoxydul	N_2O	36·4	73·07	*Janssen*	**70**
Stickoxyd	NO	— 93·5	71·2	*Olszewski*	**32**
Untersalpetersäure	N_2O_4	171·2	—	*Nadejdine*	**71**
Methylamin	CH_5N	155·0	72·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
Dimethylamin	C_2H_7N	163·0	56·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
Trimethylamin	C_3H_9N	160·5	41·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
Äthylamin	C_2H_7N	177·0	66·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	216·0	40·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
„	„	220·0	38·7	*Sajotschewski*	**12**
„	„	222·8	—	*Kannegiesser*	**80**
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	259·0	30·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
„	„	267·1	—	*Pawlewski*	**3**
Propylamin	C_3H_9N	218·0	50·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
Dipropylamin	$C_6H_{15}N$	277·0	31·0	*Vincent u. Chappuis*	**35**
Cyan	C_2N_2	124·0	61·7	*Dewar*	**61**

h) Schwefelverbindungen.

Kohlenoxysulfid	COS	105·0	—	*Jlosvay*	**44**
Thiophen[46])	C_4H_4S	317·3	47·7	*Pawlewski*	*)
*Schwefelkohlenstoff[47])	CS_2	275·0	77·8	*Cagniard de la Tour*	**39**
„	„	272·96	77·9	*Hannay u. Hogarth*	**50**
„	„	277·68 (±0·16)	78·14 (±0·07)	*Hannay*	**52**
„	„	271·8	74·7	*Sajotschewski*	**12**
„	„	279·6	—	*Galitzine*	**11**

[46]) $\vartheta = 302·5$, $\pi = 54·7$ Schiff (6), aus dem Verschwinden der Kapillaritätskonstanten berechnet.
*) citiert bei Ph.-A. Guye (42).
[47]) $\vartheta = 276·0$, $\pi = 69·0$ Guldberg (82).
[48]) $\vartheta = 148·0$, $\pi = 77·0$ Guldberg (82).

C. Anorganische Verbindungen.

Chlorwasserstoff	HCl	51·25	86·0	*Ansdell*	**64**
„	„	51·50	96·0	*Vincent u. Chappuis*	**43**
„	„	52·3	86·0	*Dewar*	**61**
Schwefelwasserstoff	H_2S	100·0	88·7	*Olszewski*	**68**
„	„	100·2	92·0	*Dewar*	**61**
Selenwasserstoff	H_2Se	137·0	91·0	*Olszewski*	**68**
Siliciumwasserstoff	H_4Si	— 0·5	ca. 100	*Ogier*	**24**
Schweflige Säure[48])	SO_2	155·4	78·9	*Sajotschewski*	**12**
„ „	„	157—161	—	*Ladenburg*	**1**

Tabelle I. (Fortsetzung).

Kritische Temperaturen ϑ in Celsiusgraden. Kritische Drucke π in Atmosphären.

Substanzen	Formel	ϑ	π	Beobachter	Citat-Nr.	Bemerkungen
Schweflige Säure	SO_2	157·0	—	*Drion*	41	[49]) $\vartheta = 278{\cdot}0$ Guldberg (82). $\vartheta = 295{\cdot}0$
" "	"	157·0	—	*Clark*	60	Schiff (86).
" "	"	155·0	—	*Schuck*	75	[50]) $\vartheta = 231{\cdot}0$ Mendelejew (5), $\vartheta = 221{\cdot}0$
" "	"	156·0	—	*Cailletet u. Mathias*	36	Guldberg (82).
Phosphorchlorür[49])	PCl_3	285·5	—	*Pawlewski*	3	[51]) $\vartheta = 291{\cdot}0$ Guldberg (82).
Siliciumchlorid[50])	$SiCl_4$	230·0	—	*Mendelejew*	14	* Hr. Young hatte die Güte, mir brief-
Zinnchlorid[51])	$SnCl_4$	318·7	36·95	*Young*	*	lich mitzuteilen, dass diese Zahlen statt der
Germaniumchlorid	$GeCl_4$	276·9	38·0	*Nilson u. Petterson*	21	von ihm veröffentlichten $\vartheta = 320{\cdot}0$ $\pi = 37{\cdot}14$ zu setzen seien.

Tabelle II.

Kritische Volumina φ auf das Volumen des Dampfes bei 0° und unter Atmosphärendruck bezogen. Kritische Dichten δ auf Wasser bei 4° bezogen.

Substanzen	Formel	φ	δ	Beobachter	Citat-Nr.	Bemerkungen
Sauerstoff[1])	O_2	—	0·6044	*v. Wroblewski*	34	[1]) $\varphi = 0{\cdot}004042$ Sarrau (26), $\delta = 0{\cdot}63$
"	"	—	0·65	*Dewar*	61	Dewar (61).
"	"	—	0·65	*Hautefeuille u. Cailletet*	25	[2]) $\varphi = 0{\cdot}004603$ Sarrau (26), $\delta = 0{\cdot}45$
Stickstoff[2])	N_2	—	0·44	*v. Wroblewski*	34	Dewar (61).
"	"	—	0·37	*Hautefeuille u. Cailletet*	25	[3]) $\varphi = 0{\cdot}006739$ Sarrau (26), $\delta = 0{\cdot}32$
Brom	Br_2	0·00605	1·18	*Nadejdine*	71	Dewar (61).
Äthylen[3])	C_2H_4	0·00569	0·22	*Cailletet u. Mathias*	28	*) citiert bei Dewar (61).
"	"	—	0·36	*Ansdell*	*)	

Benzol	C_6H_6	0·00981	0·355	*Young*	57
Äthylalkohol	C_2H_6O	0·00713	0·288	*Ramsay u. Young*	47
Propylalkohol	C_3H_8O	0·00968	0·278	*Ramsay u. Young*	88
Kohlensäure[4])	CO_2	0·0066	—	*Andrews*	46
"	"	0·00428	0·46[5])	*Cailletet u. Mathias*	28
Wasser	H_2O	0·001874	0·429	*Nadejdine*	71
Methyläthyläther	C_3H_8O	0·00873	—	*Nadejdine*	20
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0·01334	—	*Cagniard de la Tour*	39
"	"	0·01344	0·246	*Ramsay u. Young*	48
"	"	0·01287	—	*Avenarius*	81
"	"	0·01240	0·267	*Jouk*	72
"	"	0·01584	0·208	*Battelli*	66
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	0·00728	—		
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	0·00975	—		
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	0·01203	—		
Isobutylformiat	$C_5H_{10}O_2$	0·01472	—		
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	0·01710	—		
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0·00960	—		
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0·01222	—		
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0·01464	—	*Nadejdine*[6])	20
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	0·01717	—		
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	0·01224	—		
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	0·01482	—		
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	0·01455	—		
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0·01744	—		
Äthylisobutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0·01749	—		
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	0·01728	—		
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0·00982	—		
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0·01175	0·429	*Young*[7])	58
Fluorbenzol	C_6H_5F	0·01046	0·411	*Young*	57
Stickoxydul	N_2O	0·00480	0·41	*Cailletet u. Mathias*	28
Untersalpetersäure	N_2O_4	0·00413	0·66	*Nadejdine*	71
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0·0096	—	*Cagniard de la Tour*	39
Chlorwasserstoff[8])	HCl	—	0·61	*Dewar*	61
Schweflige Säure	SO_2	0·00587	0·49	*Cailletet u. Mathias*	28
" "	"	0·00516	—	*Schuck*	75

4) $\varphi = 0·004496$ Sarrau (26), $\delta = 0·65$ Dewar (61).

5) Diesen Wert hält v. Wroblewski (9) für viel zu klein.

6) Auf das Volumen des Dampfes von 20° bis 22° bezogen.

7) angenähert.

8) $\delta = 0·6$ Dewar (61).

Tabelle III.

Theoretisch gefundene kritische Daten.

Substanz	Formel	ϑ	Autor	Citat-Nr.
Wasserstoff[1]	H_2	— 240·4	*v. Wroblewski*	18
"	"	— 174·2	*Sarrau*	26
"	"	— 242·4	*Sutherland*	62
Quecksilber	*Hg*	2680	*Mendelejew*[2]	5
"	"	880	*Guldberg*[3]	23
"	"	727	*Guldberg*[3]	22
Kupfer	*Cu*	3900		
Silber	*Ag*	3600		
Gold	*Au*	4300		
Zink	*Zn*	2600		
Kadmium	*Cd*	2500		
Aluminium	*Al*	3000		
Zinn	*Sn*	3000	*Guldberg*[4]	22
Blei	*Pb*	2000		
Antimon	*Sb*	5800		
Wismut	*Bi*	4600		
Eisen	*Fe*	5200		
Palladium	*Pd*	5700		
Platin	*Pt*	7000		
Pentan	C_5H_{12}	183·1		
Heptan[5]	C_7H_{16}	284·5		
"		269·2		
Oktan	C_8H_{18}	313·3		
Nonan	C_9H_{20}	329·4		
Dekan	$C_{10}H_{22}$	360·5	*Bartoli*	
Undekan	$C_{11}H_{24}$	385·1	*und*	67
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	388·2	*Stracciati*[6]	
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	413·9		
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	427·8		
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	451·7		
Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	490·0		
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	376·0		
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	348·0		
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	338·0		
Methyldisulfid	CH_3S_2	319·0		
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	262·0		
Äthylsulfit	$C_4H_{10}SO_3$	351·0		
Methylsulfocyanat	C_2H_3NS	324·0		
Chloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	315·0	*Guldberg*[7]	82
Dichloräthylenchlorid	$C_2H_2Cl_4$	353·0		
Trichloräthylenchlorid	C_2HCl_5	373·0		
Perchloräthylen	C_2Cl_4	333·0		
Chloräthylidenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	255·0		
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	279·0		
Methylbromid	CH_3Br_2	194·0		
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	365·0		
Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	307·0		
Brombenzol	C_6H_5Br	397·0	*Young*[8]	58
"	"	402·5	*Young*[9]	58
Methyljodid	CH_3J	255·0	*Guldberg*[7]	82
Äthyljodid	C_2H_5J	281·0	*Guldberg*[7]	82
Jodbenzol	C_6H_5J	448·0	*Young*[8]	58
"	"	448·0	*Young*[9]	58

Bemerkungen

$\pi = 13{\cdot}3$, $\varphi = 0{\cdot}00335$, $\delta = 0{\cdot}027$ (*W*), $\pi = 98{\cdot}9$, $\varphi = 0{\cdot}001801$, $\delta = 0{\cdot}0497$ (*Sa*), $\pi = 22{\cdot}0$ (*Su*).

Diese Werte sind aus Kompressibilitätsversuchen von v. Wroblewski (17) und Amagat (37) abgeleitet.

v. Wroblewski bezweifelt die Richtigkeit der Sarrauschen Zahlen.

[1]) $\delta = 0{\cdot}12$ Dewar (61).

[2]) Aus der Ausdehnung nach der Formel von Thorpe und Rücker berechnet.

[3]) Aus den Daten für die Dampfspannungen berechnet.

[4]) Werte für $\Theta = (273 + \vartheta)$ unter der Annahme

$\Theta\,(Hg) = 1000$

aus der Schmelzwärme der Metalle berechnet.

[5]) Ausserdem berechnen Thorpe u. Rücker (55) aus der Oberflächenspannung $\vartheta = 281{\cdot}0$.

[6]) Aus Ausdehnungsbeobachtungen mittelst der Formel von Thorpe u. Rücker berechnet.

[7]) Aus der Ausdehnung nach einer in Vidensk. Selsk. Forhandlinger for 1869 veröffentlichten Theorie berechnet.

[8]) Nach van der Waals' Theorie der übereinstimmenden Zustände aus Dampfspannungen berechnet.

[9]) Aus den Ausdehnungskoeffizienten nach Thorpe und Rücker gefunden.

Tabelle III (Fortsetzung).

Theoretisch gefundene kritische Daten.

Substanz	Formel	ϑ	Autor	Citat-Nr.	Bemerkungen
Arsenchlorür	$AsCl_3$	356·0	*Guldberg*[7])	82	
Titanchlorid	$TiCl_4$	358·0			
Phosphorbromür	PBr_3	441·0			
Siliciumbromid	$SiBr_4$	383·0			

Schliesslich habe ich auf Grund der Waalsschen Theorie folgende kritischen Temperaturen, Drucke und Volumina berechnet:

Tabelle IV.

Substanz	Formel	ϑ	π	φ
Ameisensäure	CH_2O_2	338·2	115·1	0·00751
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	—	76·4	0·01110
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	—	58·2	0·01472
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	338·3	48·0	0·01833
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	329·9	46·6	0·01851
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	336·4	40·1	0·02195
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	392·5	37·2	0·02631
Oenanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	415·0	33·5	0·03052
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	423·4	30·4	0·03447
Amylbutyrat	$C_9H_{18}O_2$	331·9	23·8	0·03809
Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	321·1	21·3	0·04214
Toluol	C_7H_8	—	40·1	0·02138
Orthoxylol	C_8H_{10}	357·7	37·0	0·02480
Metaxylol	C_8H_{10}	344·8	36·0	0·02495
Paraxylol	C_8H_{10}	343·6	35·9	0·02499
Cumol	C_9H_{12}	347·2	31·8	0·02858
Cymol	$C_{10}H_{14}$	381·4	29·1	0·03298
Propyljodid	C_3H_7J	310·3	44·8	0·01860
Butyljodid	C_4H_9J	344·3	39·8	0·02244

Breslau, im März 1891.

Referate.

126. Praktische Lösung des Problems des herausragenden Thermometerfadens durch Anwendung einer Korrektionsröhre von Ch. E. Guillaume (C. r. **112**, 87—90. 1891). Die Methode beruht auf dem mehrfach für andere Zwecke angewandten Kunstgriff, neben dem Thermometer eine zweite Röhre, die man kurz als Thermometer ohne Quecksilbergefäss bezeichnen kann, anzubringen, und aus dem Stande des Quecksilbers in demselben die erforderliche Korrektion zu berechnen. Eine Anzahl Beobachtungen zeigt die Brauchbarkeit des Verfahrens.

W. O.

---

127. Bemerkungen über das Theorem der korrespondierenden Zustände von E. Mathias (C. r. **112**, 85—87. 1891). Die Theorie von van der Waals ergiebt für die Dichte des gesättigten Dampfes δ bei der Temperatur T die Formel

$$\frac{\delta}{\Delta} = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$$

wo Δ die kritische Dichte, θ die kritische Temperatur und f eine für alle Körper gleiche Funktion bedeutet. Dasselbe gilt für die Dichte der Flüssigkeiten.

In der Nähe der kritischen Temperatur gilt für die Dichte der flüssigen Kohlensäure zwischen -34^0 und $+21^0$

$$\delta' = 1{\cdot}064\,(m - 0{\cdot}569 + 1{\cdot}655\,\sqrt{1-m})$$

wo $m = \frac{T}{\theta}$. Für schweflige Säure gilt

$$\delta' = 1{\cdot}2312\,(m - 0{\cdot}5697 + 1{\cdot}655\,\sqrt{1-m}).$$

Das Verhältnis der Koeffizienten 1·064 und 1·2312 ist gleich dem der kritischen Dichten 0·450 und 0·520. Es besteht also eine gute Übereinstimmung. Bei zunehmender Entfernung vom kritischen Punkt machen sich aber allmählich Abweichungen geltend.

Ebenso ergeben die Messungen von Cailletet und dem Verfasser für die Dichte der gesättigten Dämpfe

$$CO^2\ \delta = 1{\cdot}295\,(1 - m - 2 \times 0{\cdot}565\,\sqrt{1-m + 0{\cdot}5994^2})$$

$$N^2O\ \delta = 1{\cdot}169\,(1 - m - 2 \times 0{\cdot}562\,\sqrt{1-m + 0{\cdot}580^2})$$

$$C^2H^4\ \delta = 0{\cdot}5305\,(1 - m - 2 \times 0{\cdot}548\,\sqrt{1-m + 0{\cdot}579^2}).$$

Auch hier findet sich somit der Satz von van der Waals sehr nahe bestätigt. In der That giebt Schwefeldioxyd

$$SO^2\ \delta = 1{\cdot}4328\,(1 - m - 2 \times 0{\cdot}570\,\sqrt{1-m + 0{\cdot}579^2}).$$

Auch hier sind die Koeffizienten vor den Klammern sehr nahe proportional den kritischen Dichten.

W. O.

---

128. Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehvermögen des Kamphols und des Isokamphols von A. Haller (C. r. **112**, 143—146. 1891). Die beiden Stoffe wurden in Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutylalkohol, Aceton, Ligroïn, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol, *p*-Methylpropylbenzol gelöst; mit Ausnahme des Methylalkohols hatte keines der Lösungsmittel einen messbaren Einfluss auf die

spezifische Drehung. Borneol verbindet sich leicht mit Chloral; die Rechts-Verbindung zeigte die molekulare Drehung 30·13°, die Links-Verbindung genau den gleichen negativen Wert. *W. O.*

---

129. Anwendung der kalorimetrischen Bombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Steinkohle von Scheurer-Kestner (C. r. **212,** 233—236. 1891). Der Verfasser gelangt mit der kalorimetrischen Bombe regelmässig zu kleineren Zahlen, als mittelst des Verbrennungskalorimeters. Die Ursache dieser Abweichung ist noch nicht aufgeklärt. *W. O.*

---

130. Die Beizen in der Färberei und die Theorie von Mendelejew von Prud'homme (C. r. **112,** 236—239. 1891). Der Verfasser findet regelmässige Beziehungen zwischen den Farben, welche durch die Verbindungen der verschiedenen Metalle als Beizen für Alizarin und dergleichen erzeugt werden, und der Stellung dieser Stoffe im periodischen System. Innerhalb jeder Gruppe gehen die Farben regelmässig aus rot in blau über, oder umgekehrt. *W. O.*

---

131. Die Photographie der Farben von G. Lippmann (C. r. **112,** 274—275. 1891). Eine Platte mit einer kornlosen lichtempfindlichen Schicht wird mit Quecksilber hintergossen, welches als Spiegel dient. Das auffallende Licht bildet mit dem zurückgeworfenen stehende Wellen, und es treten in der Schicht die Lichtwirkungen in den entsprechenden Entfernungen auf. Beim Entwickeln bilden sich spiegelnde Silberniederschläge aus, welche durch Reflexion wieder die entsprechenden Interferenzen und das zugehörige Licht erzeugen können. Dem Verf. ist es auf diese Weise gelungen, die Farben des Spektrums wiederzugeben.

Hierzu macht E. Becquerel einige Bemerkungen (ib. 275—277); auch nehmen später (C. r. **112,** 325—332. 1891) Poincaré, Berthelot, Becquerel, Cornu (ib. 365) und Portier (383) das Wort zur Sache. *W. O.*

---

132. Über die Kompressibilität der Gemenge aus Luft und Wasserstoff von U. Lala (C. r. **112,** 426—428. 1891). Die Kompressibilität von Gemengen aus Luft mit etwa 16 Prozent Wasserstoff liegt zwischen der der beiden Gase für Drucke bis $2^1/_2$ Atmosphären. Darüber hinaus wird die Kompressibilität des Gemenges kleiner, als die des Wasserstoffs. Dies gilt bis 40 Prozent Wasserstoff, darüber hinaus verhält sich das Gemenge wesentlich wie reiner Wasserstoff.

W. O.

---

133. Über ein neues Verfahren zur Messung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes, insbesondere beim Wasser von Cailletet und Colardeau (C. r. **112,** 563—565. 1891). Wenn in ein geschlossenes Gefäss, welches mit einem Manometer verbunden ist, verschiedene Mengen Wasser gebracht werden, so wird, solange bei der kritischen Temperatur die Wassermenge das Gefäss nicht völlig ausfüllt, die Dampfdruckkurve immer dieselbe sein, bis der kritische Punkt erreicht ist; darüber hinaus verläuft die Druckkurve in einer Weise, die von der Wassermenge abhängt. So kann man die kritische Temperatur bestimmen. Versuchszahlen teilen die Verfasser noch nicht mit. *W. O.*

Bücherschau.

Ausführliches Handbuch der Photographie von Dr. J. M. Eder. Halle, W. Knapp. 7. bis 12. Lieferung. Preis jeder Lieferung ℳ 1.—.

Mit erfreulicher Regelmässigkeit wird das bereits früher (6, 384) angezeiget grosse Lehrbuch fortgeführt. Die vorliegenden Lieferungen bringen mit der Fortsetzung der Photometrie und der Photographie bei künstlichem Licht den ersten Band zum Abschluss. Demselben sind unter anderm die Bildnisse des ersten Entdeckers der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, H. Schulze, sowie des Erfinders der eigentlichen Photographie, Daguerre, beigegeben.

Die beiden ersten Lieferungen des zweiten Bandes (Lieferung 11 und 12) gehen auf die Technik der Photographie ein, und bringen nach Erörterung der allgemeinen Verhältnisse des Entwickelns die Beschreibung der älteren Methoden auf Silberplatten, Papier und Eiweiss. *W. O.*

Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen von Dr. K. Elbs. 2. Band. IV und 474 Seiten. 1891, Leipzig, J. A. Barth. Preis: ℳ 9.50.

Nach zweijähriger Pause erscheint gegenwärtig der Schluss des schon früher (4, 592) angezeigten nützlichen Werkes. Indem bezüglich des allgemeinen Charakters desselben auf den früheren Bericht verwiesen wird, sei als für die Leser der Zeitschrift besonders interessant hervorgehoben, dass der Verfasser zum Schluss auch den synthetischen Vorgängen durch Elektrolyse ein Kapitel widmet, und auf das Interesse derartiger Untersuchungen hinweist. Die Litteratur ist im vorliegenden 2. Bande bis zum März, resp. Oktober 1890 berücksichtigt worden.

W. O.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie von Dr. V. v. Richter. 6. Auflage. XII und 1032 Seiten. 1891. Bonn, Fr. Cohen. Preis: ℳ 18.—.

Die fortlaufend notwendig werdenden neuen Auflagen des bekannten Lehrbuches zeigen, dass der Verfasser in seinem Bestreben, in möglichst gedrängter Form eine möglichst vollständige Übersicht des ganzen Umfanges der organischen Chemie zu geben, unzweifelhaften Erfolg hat. Die neue Auflage ist ebenso wie die früheren auf den Stand gebracht worden, den die Wissenschaft in letzter Zeit erreicht hat, und die in diesen Teilen reichlich mitgeteilten Verweisungen auf die Originalarbeiten ermöglichen eine bequeme und schnelle Orientierung.

Für die Gebiete, welche in neuester Zeit besonders hervorgetreten sind, namentlich die neueren Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, die Probleme der Stereochemie und andere hat sich der Verfasser die Mithilfe der wesentlich hierbei beteiligten Fachgenossen zu sichern gewusst. Durch dieses in hohem Masse nachahmens- und dankenswerte Verfahren haben naturgemäss die entsprechenden Kapitel eine besondere Zuverlässigkeit in Bezug auf sachgemässe Ausführung erlangt und sind von Fehlern, wie sie einem ausserhalb der betreffenden Arbeiten stehenden Referenten nur zu leicht in die Feder geraten können, frei geblieben. Das Werk kann somit als handliches und ausgiebiges Nachschlagebuch, von dessen Brauchbarkeit der Referent vielfach sich zu überzeugen Gelegenheit gehabt hat, wohl empfohlen werden. *W. O.*

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN UPSALA, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

VII. BAND. 6. HEFT.

MIT 5 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM VII. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1891.

Ausgegeben am 5. Juni 1891.